QUANTITATIVE MIKROANALYSE DURCH AUSLÖSUNG VON IONEN MIT GEPULSTEN ELEKTRONENSTRAHLEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Alois Wolf
aus Ellwangen

1979

QUANTITATIVE MIKROANALYSE DURCH AUSLÖSUNG VON IONEN MIT GEPULSTEN ELEKTRONENSTRAHLEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Alois Wolf
aus Ellwangen

1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	22. Juni 1979
Dekan:	Prof. Dr. H. Mauder
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. K. H. Gaukler
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Möllenstedt

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Versuchsaufbau und Gerätebeschreibung	4
2.1	Apparativer Aufbau	4
2.2	Bauteile	5
2.3	Die Justierung des Gerätes	8
3.	Verdampfen mit Elektronen in Mikrobereichen	10
3.1	Einführung	10
3.2	Verdampfen von Festkörpern	11
3.3	Massenspektren von Elementen mit mehreren Isotopen	17
3.4	Zeitlicher Verlauf des Ionenstroms	20
4.	Das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers	26
5.	Nachweisgrenzen	29
5.1	Relative Nachweisgrenzen bei Registrierung der Ionen auf der Photoplatte	29
5.2	Relative Nachweisgrenzen bei Registrierung der Ionen mittels Elektronenvervielfacher - Kanalplatten	31
6.	Massenspektrometrie mit negativen Ionen	33
7.	Quantitative Materialanalyse	37
7.1	Theoretische Grundlagen des Verfahrens	37
7.2	Theoretische Überlegungen und Experimente zum quantitativen Verdampfen	41
7.3	Quantitative Analyse über Eichung mit äusseren Standards	49
7.4	Quantitative Analyse mit Hilfe des LTE - Modells	51
7.4.1	Untersuchung des Stahls NH 22	51
7.4.2	Untersuchung des Stahls SGM 2	54

		Seite
7.4.3	Untersuchung von Messingproben mit Aluminiumzusatz	57
7.4.4	Untersuchung von Neusilber	60
8.	Zusammenfassung	62
9.	Literatur	64

1. Einleitung

In den letzten Jahren wurden mehrere physikalische Methoden zur Materialanalyse von Festkörperoberflächen entwickelt(1). Besondere Verbreitung hat dabei die von R. Castaing seit 1949 entwickelte Elektronenstrahlmikroanalyse(2, 3) gefunden. Die Oberfläche wird mit einer feinen Elektronensonde abgetastet. Zur Analyse benutzt man die entstehende charakteristische Röntgenstrahlung. Das Verfahren erlaubt es, Elementverteilungen an der Oberfläche zerstörungsfrei mit einer lateralen Auflösung von 1 µm aufzuzeichnen. Die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung kann durch Vergleich mit Standards und unter Berücksichtigung von Korrekturfaktoren in Konzentrationsangaben umgerechnet werden.
Die Elektronenstrahlmikroanalyse hat die Nachteile, dass die Elemente mit einer Ordnungszahl $Z < 4$ nicht nachgewiesen werden können, dass die Nachweisempfindlichkeit von etwa 100 ppm für eine Spurenanalyse zu gering ist und dass Isotope nicht unterschieden werden können.
Massenspektrometrische Verfahren haben den Vorteil, dass alle Elemente nachgewiesen und Isotope getrennt werden können.
Häufig verwendet wird die Hochfrequenzfunkenmassenspektrometrie (4, 5). Die Vorteile des Verfahrens sind der einfache Aufbau der Hochfrequenzfunkenionenquelle, die hohe Ionenausbeute und, was für die quantitative Analyse wichtig ist, ein für die verschiedenen Elemente nahezu gleicher Ionisierungsgrad. Das Verfahren ist nicht zerstörungsfrei. Die entstehenden Ionen haben eine grosse Energiebreite, sodass ein doppelfokussierendes Massenspektrometer erforderlich ist. Eine Mikroanalyse ist nicht möglich.
Diese Nachteile besitzt die Sekundärionenmassenspektrometrie nicht (3, 6), die in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen hat. Die Oberfläche der Probe wird mit Primärionen beschossen

und dadurch zerstäubt. Ein Teil der zerstäubten Atome ist ionisiert und kann in einem Massenspektrometer analysiert werden. Die Hauptschwierigkeit der Sekundärionenmassenspektrometrie für die analytische Anwendung liegt im Fehlen einer allgemeingültigen Theorie, die die grundlegenden Phänomene der Zerstäubung und Sekundärionenbildung beschreibt. Die Sekundärionenausbeute hängt von vielen Parametern(6, 7) ab, sodass eine quantitative Analyse sehr erschwert wird. Die am häufigsten verwendete Methode der quantitativen Analyse basiert auf dem Modell des Plasmas im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (LTE - Modell), das von C. A. Anderson (8) entwickelt wurde und die Berechnung des Ionisierungsgrades mittels der Saha - Eggert - Gleichung gestattet.
In den letzten Jahren wurde ein weiteres massenspektrometrisches Verfahren (9) entwickelt. Die Probe wird durch einen kurzen Laserpuls hoher Leistungsdichte verdampft und die entstandenen Ionen in einem Flugzeitmassenspektrometer analysiert. Das Verfahren erlaubt die Analyse kleiner Bereiche bis unter 1 µm und besitzt eine sehr gute Nachweisempfindlichkeit. Allerdings ist das Verfahren bis jetzt auf organische Folien und medizinische Dünnschnitte beschränkt. Beim Verdampfen von Folien, die dicker als 1 µm sind oder aus Metallen bestehen, ist die Energiebreite der Ionen so gross, dass das Flugzeitmassenspektrometer die einzelnen Massen nicht mehr auflösen kann.
M. Stärk und W. Leiser (10, 11) entwickelten eine Methode, bei der die Probe durch einen Elektronenstrahl grosser Leistungsdichte verdampft wird. Die entstehenden Ionen werden massenspektrometrisch untersucht. Aufbauend auf den Arbeiten von M. Stärk und W. Leiser sollte dieses Verfahren näher untersucht und erweitert werden.
In der vorliegenden Arbeit werden die Eigenschaften der Ionenquelle und des Massenspektrometers untersucht. Durch eine Modifikation des Versuchsaufbaues wird der Anwendungsbereich erweitert. Das Modell des Plasmas im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht

wird auf das Verfahren angewandt und gezeigt, dass damit eine quantitative Materialanalyse möglich ist.

2. Versuchsaufbau und Gerätebeschreibung

2.1 Apparativer Aufbau

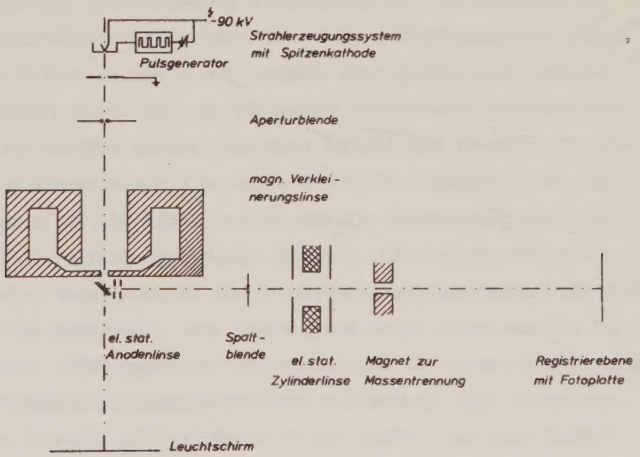


Abb. 1: Aufbau des elektronenoptischen Systems und des Massenspektrometers

Ein Elektronenstrahlerzeugungssystem, bestehend aus Spitzenkathode, gepulster Steuerelektrode und Anode, liefert die Elektronen zur Verdampfung der Proben. Die darunter angeordnete Blende begrenzt die Apertur des Elektronenstrahls. Die nachfolgende elektromagnetische Linse bildet den Überkreuzungspunkt des Strahlerzeugers verkleinert in die Objektebene ab. Der erreichbare Sondendurchmesser liegt bei etwa 5 µm. Das Objekt ist Teil einer elektrostatischen Anodenlinse, die die durch den Elektronenbeschuss erzeugten Ionen beschleunigt und abbildet. Eine elektrostatische Zylinderlinse bildet den engsten Bündelquerschnitt des Ionenstrahls leicht vergrössert in die Registrierebene ab.

Eine justierbare Spaltblende begrenzt die Apertur des Ionenstrahls. Ein homogenes Magnetfeld, dessen Richtung senkrecht zum Ionenstrahl verläuft, trennt die Ionen entsprechend ihrem Masse zu Ladungsverhältnis. Der Ionennachweis erfolgt mit Photoplatten.
Abb. 2 zeigt den prinzipiellen Verlauf des Elektronen- und Ionenstrahlenganges.

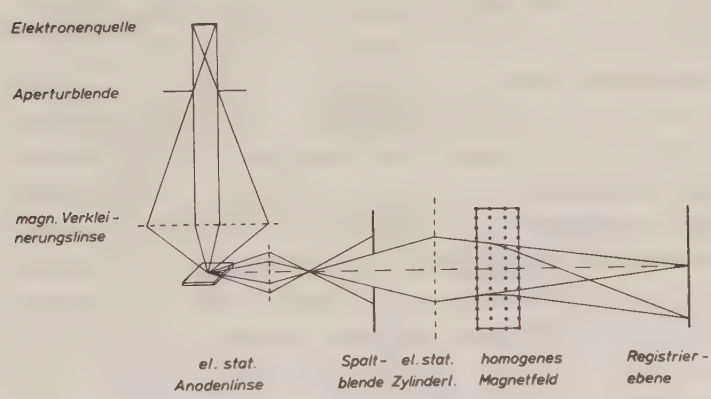


Abb. 2: Der Strahlengang des Gerätes

2. 2 Bauteile

Als Elektronenstrahlerzeugungssystem dient ein Strahlkopf des Elektronenmikroskops Elmiskop 101 der Fa. Siemens. Als Kathode wurde eine Spitzenkathode (12) benutzt. Weitere Bauteile sind eine Steuerelektrode und eine verschiebbare Anode. Der gesamte Strahlerzeuger war thermisch stabilisiert (13), um Bewegungen der Kathode gegen die Steuerelektrode zu vermeiden. An der Steuerelektrode liegt eine stabilisierte variable negative Zusatzspannung von maxi-

mal 800 Volt zur Regelung der Elektronenemission. Die negative Beschleunigungsspannung beträgt 90 kV und wird von einer Hochspannungsanlage HA 150 RN der Fa. Carl Zeiss Oberkochen erzeugt.

Zum Pulsen des Elektronenstrahls werden der negativen Spannung an der Steuerelektrode positive rechteckförmige Spannungspulse überlagert. Die Spannungspulse werden von einem Pulsgenerator Modell 214 A der Fa. Hewlett Packard geliefert. Die Amplitude beträgt 0 bis 100 Volt, die Pulsdauer ist zwischen 50 ns und 10 ms kontinuierlich einstellbar. Die Anstieg- und Abfallzeit ist über den gesamten Bereich kleiner als 15 ns. Das Tastverhältnis ist in einem weiten Bereich kontinuierlich einstellbar. Zusätzlich können Einzelpulse variabler Dauer auf die Steuerelektrode gegeben werden.

Die elektromagnetische Linse hat die Aufgabe, die Elektronen durch verkleinerte Abbildung des Überkreuzungspunktes der Elektronenquelle in das Objekt zu fokussieren. Im Hinblick auf eine grosse Leistungsdichte, die zur Verdampfung der Probe notwendig ist, muss der Durchmesser der Elektronensonde möglichst klein gemacht werden. Aus Platzgründen muss das Objekt in einem gewissen Abstand - dem sogenannten Arbeitsabstand - unterhalb der Magnetlinse angeordnet werden. Ein grosser Arbeitsabstand bedingt jedoch grosse Linsenfehler. Einen Kompromiss stellt die von W. Leiser (11) beschriebene und hier verwendete asymmetrische Magnetlinse mit einem Arbeitsabstand von 26 mm dar. Bei 7,2facher Verkleinerung des Überkreuzungspunktes sind Elektronensonden mit einem Durchmesser von 5 µm erreichbar.

Die Stromversorgung der Magnetlinse erfolgt durch ein Netzgerät der Fa. Kepco, Modell HB 250 M, mit einer Stromstabilität von $\Delta I/I = 10^{-4}$.

Die Abb. 3 zeigt eine Schnittzeichnung der elektrostatischen Anodenlinse. Die zu untersuchende Probe liegt auf einem Objektteller.

Das Objekt ist unter 45^{o} gegen die elektronenoptische Achse geneigt. Das Objekt, das gleichzeitig die Anode einer elektrostatischen Anodenlinse bildet, und die das Objekt umgebende Elektrode sind über Keramikstäbchen isoliert und liegen auf einem Potential von + 12 kV. Die rüsselförmige Kathode liegt auf Erdpotential. Die Abstände zwischen Objekt und Elektroden können verändert werden. Die Abb. 3 gibt die in der Praxis verwendete optimale Konfiguration massstabsgetreu wieder.

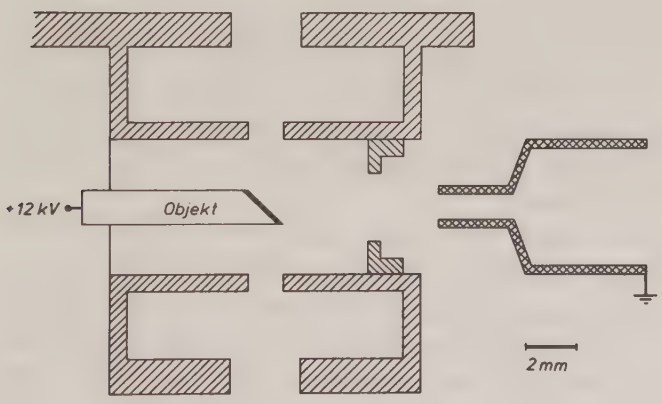


Abb. 3: Schnitt durch die Anodenlinse

Die Spannung an der Anodenlinse wird von einer Hochspannungskaskade des Typs 828 "gamma series" der Fa. Brandenburg geliefert. Die Polarität der Hochspannung ist wählbar. Sie besitzt eine Stabilität von $\Delta U/U = 10^{-4}$.
Die Anodenlinse ist auf eine Halterung montiert, die aus der elektronenoptischen Säule herausgezogen werden kann. Ausserdem kann

sie in allen drei Richtungen verschoben werden, sodass erstens die Anodenlinse zum Elektronenstrahl justiert und zweitens der Arbeitsabstand eingestellt werden kann. Das Objekt ist auf einem Teller gehaltert, der gleichzeitig die Aufnahme von vier Proben ermöglicht. Der Teller ist unabhängig von der übrigen Anordnung in zwei horizontalen Richtungen verschiebbar und zum Objektwechsel um eine senkrechte Achse drehbar.

Die elektrostatische Zylinderlinse mit verschieb- und kippbarer Mittelelektrode bildet den engsten Querschnitt des Ionenstrahls gering vergrössert in die Registrierebene ab.

Das konstante homogene Magnetfeld hat eine Stärke von ca. $4 \cdot 10^3$ Oersted. Die quadratischen Polschuhe haben eine Kantenlänge von 20 mm und 6 mm Abstand. Die felderzeugende Spule wird von einem Netzgerät TN 32-64 der Fa. Heinzinger mit einer Stromstabilität $\Delta I/I = 10^{-4}$ versorgt.

Die Registrierung der Ionen erfolgt mit Ilford Q2 Platten. Die früher verwendete feinkörnigere jedoch unempfindlichere Ilford Q1 Platte wird inzwischen nicht mehr produziert. Der Kodak SWR Film erwies sich im vergleichenden Test als etwas unempfindlicher gegenüber der Ilford Q2 Platte. Abgesehen davon, dass er als Kleinbildfilm vorliegt, bietet er keine Vorteile.

2.3 Die Justierung des Gerätes

Nach der Justierung der Elektronenquelle auf die optische Achse der Magnetlinse wird der Elektronenstrahl auf die Probe fokussiert. Dazu wird das Objekt von der Seite in den Elektronenstrahl gefahren. Die Beobachtung der dabei auftretenden Schattenbewegung erlaubt die Fokussierung des Elektronenstrahls.

Die Justierung des Ionenstrahlenganges erfolgt mit Sekundärelektronen. Dazu wird der Spektrometermagnet aus dem Strahlengang entfernt

und die einzelnen Bauteile des Ionenstrahlenganges entmagnetisiert. Das Objekt wird auf eine negative Hochspannung von 12 kV gelegt und in einem kleinen Bereich mit Elektronen bestrahlt. Die dabei ausgelösten Sekundärelektronen bewegen sich bei Abwesenheit von magnetischen Feldern auf denselben Bahnen wie die Ionen bei umgepolter Spannung. Die Abbildung des engsten Bündelquerschnitts wird in der Registrierebene mit einem Durchsichtleuchtschirm kontrolliert. Durch Verändern der Spannung an der Mittelelektrode der Zylinderlinse wird das Bild des engsten Bündelquerschnitts, in diesem Fall ein Strich, auf minimale Breite eingestellt. Die aperturbegrenzende Spaltblende wird mit den an der Probe elastisch reflektierten Elektronen durch Schattenwurf zentriert. Die Spaltbreite ergibt sich aus Erfahrungswerten.
Nach Umpolen der Hochspannung an Objekt und Zylinderlinse und dem Anbau des Spektrometermagneten können Massenspektren aufgenommen werden.

3. Verdampfen mit Elektronen in Mikrobereichen

3.1 Einführung

Bereits 1938 hat M. von Ardenne (14) gezeigt, dass man durch Beschuss von Festkörperoberflächen mit Elektronen Material verdampfen kann. Die thermische Wirkung von Elektronenstrahlen auf Materie und deren Anwendung war in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen (15 - 27). Inzwischen wird der Elektronenstrahl zur Materialbearbeitung in den verschiedensten Arbeitsbereichen eingesetzt. Beispiele dafür sind das Schmelzen, Verdampfen, Schweissen, Bohren, Gravieren und Härten.

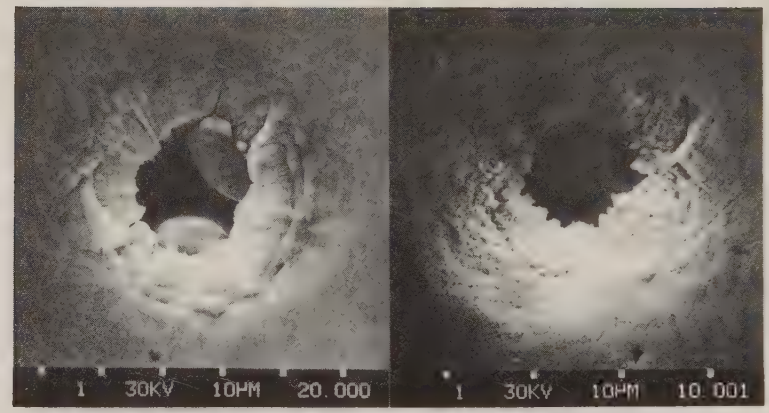
Der Elektronenstrahl bietet in idealer Weise die Möglichkeit sehr schnelle und lokale Temperaturerhöhungen zu erzeugen. Nach Berechnungen von H. J. Dudek und W. Leiser (11,19) erreicht ein Festkörper bei kontinuierlicher Elektronenbestrahlung schon nach einer Zeit von weniger als 1 µs den Temperaturhöchstwert. Die maximal erreichbare Temperatur hängt von der Leistungsdichte des Elektronenstrahls im Objekt und der Wärmeleitung im Material ab. Der Energieverlust durch Wärmeabstrahlung ist vernachlässigbar klein.

Die mit der in Kap. 2 beschriebenen elektronenoptischen Anordnung erreichbare Leistungsdichte hängt vom Richtstrahlwert der Elektronenquelle und den Linsenfehlern der Verkleinerungslinse ab. Nach Messungen des Richtstrahlwertes an Spitzenkathoden (13, 28, 29) kann bei einer Beschleunigungsspannung von 90 kV ein Wert $R = 8 \cdot 10^5$ A/cm^{2}sr angenommen werden. Die Quellengrössen liegen im Vollstrahlbetrieb zwischen 10 µm und 30 µm (28, 30). Durch Verkleinerung der Elektronenquelle kann eine Sonde mit einem Durchmesser von 5 µm erzeugt werden. Der erreichbare Sondendurchmesser ist durch den Öffnungsfehler der Magnetlinse begrenzt. Der Farbfehler ist gegenüber dem

Öffnungsfehler vernachlässigbar. Die Leistungsdichte der vorliegenden Anordnung lag bei 10^8 W/cm^2. Sie reicht aus, um alle Materialien zu verdampfen.

3.2 Verdampfen von Festkörpern

Bei Beschuss eines Festkörpers mit Elektronen wird bei ausreichender Leistungsdichte Material durch Herausschleudern von Schmelztropfen und durch Verdampfen abgetragen. Das Aussehen der dabei entstehenden Krater hängt vom Material und den Verdampfungsbedingungen ab. Die Wärmeleitfähigkeit sowie die Schmelz- und Verdampfungstemperatur haben einen grossen Einfluss. Die Abb. 4 - 9 zeigen mit dem Rastermikroskop Stereoscan 180 der Fa. Cambridge aufgenommene Krater. Bei diesem Mikroskop werden am unteren Bildrand u.a. die Beschleunigungsspannung (hier stets 30 kV) und der Abbildungsmassstab eingeblendet. Der Abstand zweier weisser Marken ist gleich dem an 3. Stelle aufgezeichneten Wert in µm. Die Zahlenangaben unter den Bildunterschriften beziehen sich der Reihe nach auf die Pulsdauer, das Tastverhältnis, den zeitlich gemittelten Elektronenstrom und die Bestrahlungszeit. Bei Einzelpulsen ist die Pulsdauer und der Elektronenstrom im Einzelpuls angegeben. Die bei gleichen Verdampfungsbedingungen erzeugten Krater in Stahl und Wolfram unterscheiden sich nicht wesentlich (Abb. 4). Schmelzerscheinungen treten weniger an der Kraterwand als am Kraterboden auf. Messing liegt, was die Wärmeleitfähigkeit betrifft, zwischen dem relativ schlecht leitenden Stahl und dem gut leitenden Wolfram. Es zeigt bei ähnlichen Verdampfungsbedingungen dasselbe Kraterbild (Abb. 5). Bei Erhöhung des verdampfenden Elektronenstroms ändert sich das Aussehen der Krater völlig (Abb. 5b). Die unter dem Elektronenstrahl aufgeschmolzene Messingprobe ist konzentrisch um das Loch erstarrt. Bei Neusilber zeigt sich dasselbe Erscheinungs-



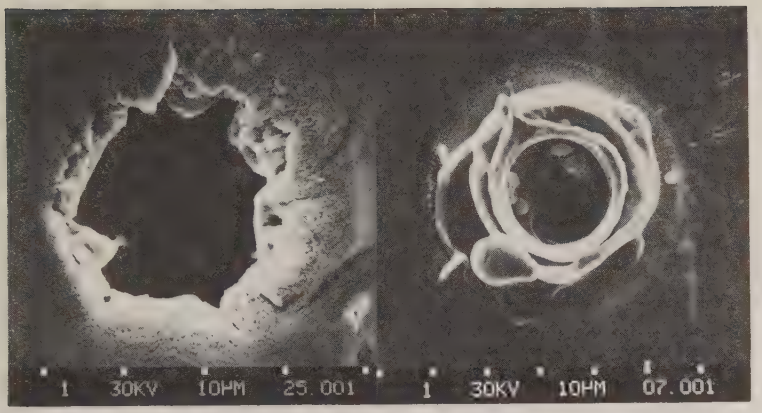
a b

Abb. 4: Durch Elektronenbeschuss entstandene Krater im Stahl NH 22 (a) und in Wolfram (b) bei gleichen Verdampfungsbedingungen: 5 µs, 1:30, 11 µA, 1 s

bild (Abb. 6). Nur treten statt der breiten Schmelzränder zahlreiche kleinere Schmelztropfen auf. Dies ist sehr wahrscheinlich mit der gegenüber Messing um den Faktor 4 kleineren Wärmeleitfähigkeit von Neusilber zu erklären.

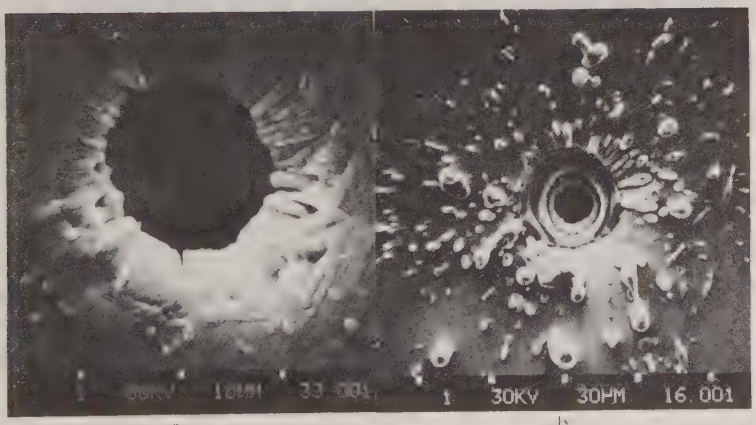
Titan besitzt unter den hier untersuchten Metallen die geringste Wärmeleitfähigkeit. Die Krater in Titan zeigen keine Schmelzerscheinungen (Abb. 7b).

Die Abb. 8a zeigt eine Titanprobe, die 5 µs lang mit einem Elektronenstrom von 600 µA bestrahlt wurde. Bei der geringen in das Objekt gebrachten Energie von $3 \cdot 10^{-4}$ Joule wurde nur ein kleines Volumen unterhalb der Oberfläche verdampft. Durch den Dampf-



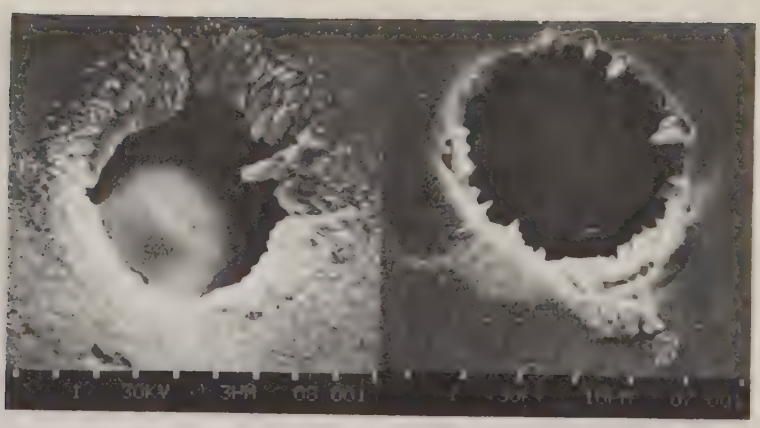
a b

Abb. 5: Krater in Messing a: 5 µs, 1:30, 10 µA, 1 s
b: 5 µs, 1:30, 18 µA, 1 s



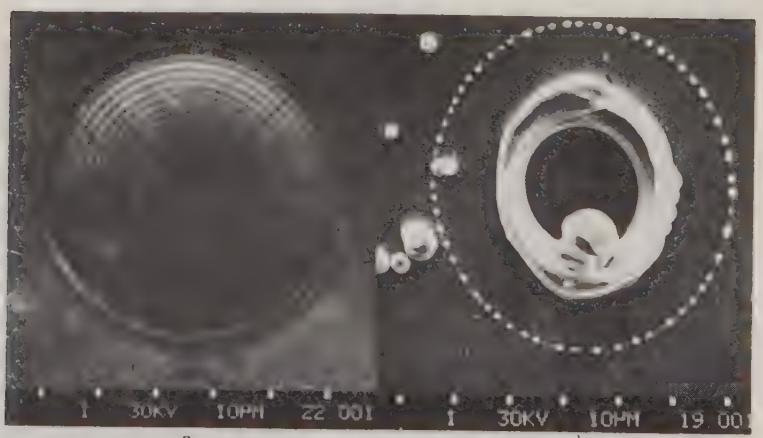
a

Abb. 6: Krater in Neusilber a: 5 µs, 1:30, 8 µA, 1 s
b: 5 µs, 1:30, 16 µA, 3 s



a b

Abb. 7: Krater in a: Molybdän, 5 µs, 1:30, 6 µA, 1 s
b: Titan , 5 µs, 1:30, 11 µA, 5 s



a b

Abb. 8: Durch einen Einzelpuls erzeugte Krater
a: Titan, 5 µs, 600 µA b: Neusilber, 5 µs, 900 µA

Abb. 9: Durch Elektronenbestrahlung entstandenes Loch in Steinsalz. Verdampfungsbedingung: 5 µs, 1:30, 20 µA, 2 s

druck wird die darüber befindliche Haut aus geschmolzenem Material nach oben gedrückt und eine Blase gebildet. Die Elektronenbestrahlung ist beendet, bevor die flüssige Haut aufgrund des Dampfdruckes aufreisst. Danach beginnt das geschmolzene Material von aussen her zu erstarren. Der mittlere Teil, der zuletzt erstarrt, ist noch etwas eingesunken.

Die Neusilberprobe wird durch den Einzelpuls aufgeschmolzen und verdampft (Abb. 8b). Der Kranz wird von Schmelztropfen gebildet. Während der Elektronenbestrahlung ist flüssiges Material radial nach aussen getrieben worden und nach dem Abkühlen erstarrt.

Die Abb. 9 zeigt ein durch Elektronenbestrahlung entstandenes Loch in Steinsalz. Steinsalz ist ein Isolator und schlechter Wärmeleiter. Das Loch unterscheidet sich aufgrund der kristallinen Struktur der Umgebung grundlegend von den Kratern in Metallen. Entweder ist das Steinsalz unter der Elektronenbestrahlung sublimiert, oder das geschmolzene Steinsalz ist beim Abkühlen auskristallisiert.

Alle in den Abbildungen dargestellten Kraterdurchmesser liegen zwischen 10 µm und 20 µm. Es ergab sich, dass der Durchmesser stark vom verdampfenden Elektronenstrom abhängt, jedoch nahezu unabhängig vom Material ist.

3.3 Massenspektren von Elementen mit mehreren Isotopen

Bestrahlt man einen Festkörper mit Elektronen, so wird dieser aufgeschmolzen und bei ausreichender Leistungsdichte des Elektronenstrahl auch verdampft. In diesem Dampf befinden sich Neutralteilchen, Ionen und Elektronen. Die Ionen werden abgesaugt und in einem Massenspektrometer nachgewiesen. Das auf Ilford Q2 Platten registrierte Massenspektrum wird mit einem Durchlichtmikroskop-Photometer Axiomat NDPC der Fa. Carl Zeiss Oberkochen, an das ein Tischrechner 9825A und ein Printer 9871A der Fa. Hewlett Packard gekoppelt ist, photometriert.
Die Abb. 10 und 11 zeigen die Massenspektren von Magnesium und Molybdän. Die Bestrahlungsbedingungen wurden so gewählt, dass die zur Verdampfung notwendigen Temperaturen erreicht wurden. Die Leistungsdichte im Objekt wurde bei festgehaltener Beschleunigungsspannung der Elektronen über die Grösse des Elektronenstromes eingestellt.

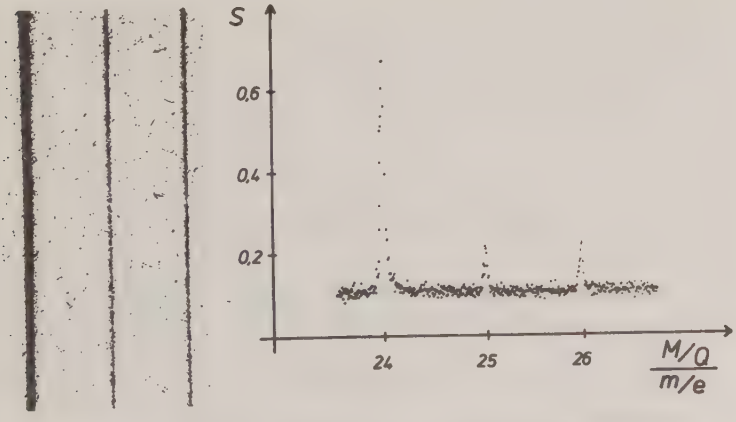


Abb. 10: Massenspektrum von Magnesium samt Photometerkurve

Magnesium besitzt 3 Isotope der Massen 24, 25, 26 mit einer relativen Isotopenhäufigkeit von 78,6 :10,1 :11,3. Das Spektrum wurde bei folgenden Verdampfungsbedingungen registriert: Pulsdauer 5 µs, Tastverhältnis 1:30, mittlerer Strahlstrom 19 µA, Bestrahlungszeit 5 s.

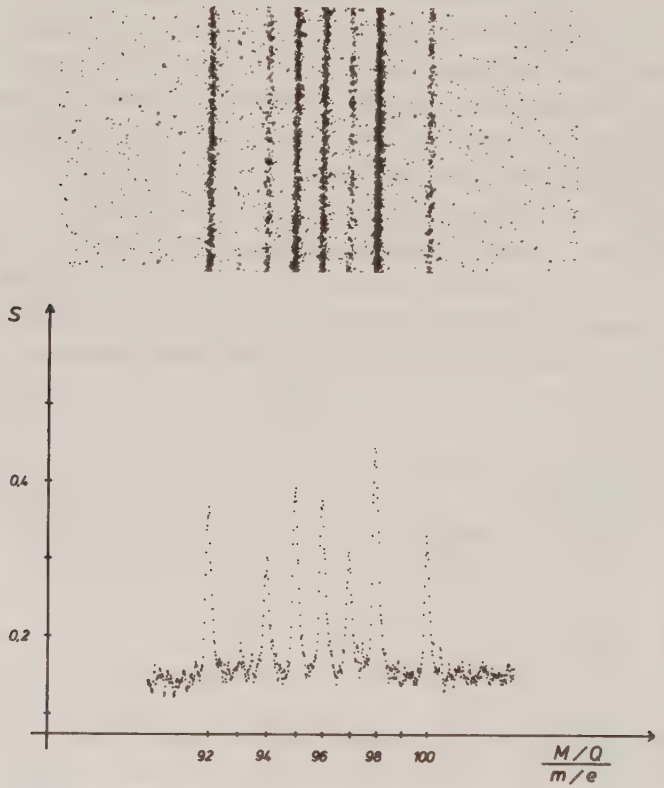


Abb. 11: Massenspektrum von Molybdän und dessen Photometerkurve
Verdampfungsbedingung: 5 µs, 1:30, 12 µA, 6 s

Das Massenspektrum von Molybdän ergab sich beim Verdampfen eines Stahls mit der Bezeichnung SGM 2, in dem sich an einer Stelle Molybdän angereichert hatte. Die Verdampfungsbedingungen waren: Pulsdauer 5 µs, Tastverhältnis 1:30, mittlerer Strahlstrom 13 µA, Bestrahlungszeit 6 s.
Molybdän besteht aus 7 Isotopen. Die relativen Isotopenhäufigkeiten sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Masse	92	94	95	96	97	98	100
Isotopen-häufigkeit	15,9	9,2	16,5	15,7	9,4	23,7	9,6

Tab. 1: Relative Isotopenhäufigkeiten von Molybdän

Der Vergleich der Schwärzungen der einzelnen Linien mit den relativen Isotopenhäufigkeiten ergibt nur für wenig geschwärzte Linien Übereinstimmung. Bei einer Schwärzung S > 0,4 macht sich die Nichtlinearität der Ilford Q2 Platte störend bemerkbar. Die Hauptisotope werden mit zu geringer Schwärzung wiedergegeben, d.h. für quantitative Auswertungen müssen experimentelle Schwärzungskurven herangezogen werden.
Mehrfach geladene Metall- und Molekülionen der Form Me^{m+} bzw. Me_n^+ treten nur mit geringer Intensität auf. Bei direkter photographischer Registrierung können sie bis zu einem Wert m,n = 2 nachgewiesen werden. Durch den Einsatz einer Elektronenvervielfacher - Kanalplatte (siehe Kap. 5.2) sind auch Ionen mit Werten von m,n > 2 im Massenspektrum registriert worden.

3.4 Zeitlicher Verlauf des Ionenstroms

Bei der Untersuchung von Festkörpern wird dieser meist mehrere Sekunden lang mit gepulsten Elektronenstrahlen beschossen. Für die Registrierung der dabei entstehenden Ionen ist es von Interesse, wie der als Ionenquelle aufzufassende Bereich, in dem die Elektronen absorbiert werden, die Ionen emittiert. Deshalb wurde der Ionenstrom in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

Für die schnelle Registrierung eignet sich ein Elektronenvervielfacherkanal. Er weist bei hoher Zeitauflösung eine 1000fache Verstärkung auf. Zur Messung des Ionenstroms wurde ein Kanal-Elektronenvervielfacher Typ B 419 BL-01 der Fa. Valvo hinter dem Magnetfeld in den Ionenstrahlengang gebracht. Die Ausgangssignale des Kanal-Elektronenvervielfachers werden mit einem im Institut gebauten schnellen, rauscharmen Verstärker auf einige Volt verstärkt und auf

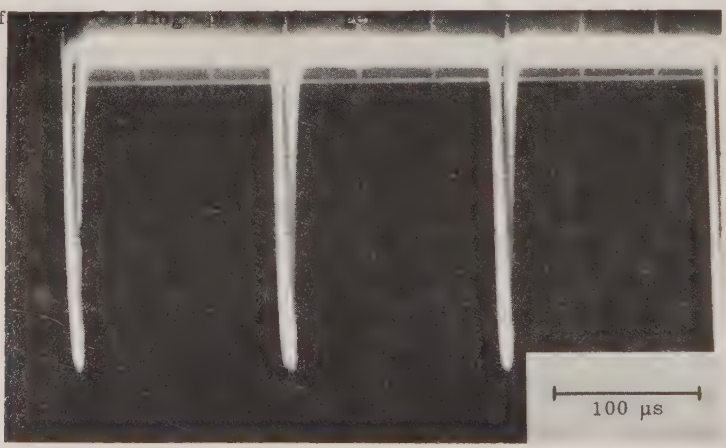


Abb. 12: Der zeitliche Verlauf des Ionenstroms

Das vom Leuchtschirm des Oszillographen abphotographierte Bild (Abb. 12) zeigt, dass der Ionenstrom in gleicher Weise wie der Elektronenstrom gepulst ist, d.h. die Ionenströme treten mit derselben Pulsfrequenz auf. Das Objekt emittiert nur in der kurzen Zeit Ionen, in der es auch von Elektronen getroffen wird.
Die geschilderte Messanordnung erlaubt die Registrierung der Ionenströme über die Zeit von einigen aufeinanderfolgenden Pulsen. Die Beobachtung der Ionenpulse ergab, dass die Pulshöhen in Abhängigkeit von der Zeit stark variierten. Zur Messung dieser Schwankungen über einen längeren Zeitraum wurde der Kanal-Elektronenvervielfacher durch einen selbstgebauten Faradaykäfig ersetzt. Die im Faradaykäfig auftreffenden Ionenströme werden mit einem Picoamperemeter Typ 417 der Fa. Keithley gemessen und von einem Schreiber aufgezeichnet. Die Schreiberkurven sind mit den jeweiligen Verdampfungsbedingungen in den Abb. 13-15 widergegeben.
Unabhängig vom Objekt und von den Verdampfungsbedingungen zeigen die Ionenströme einen diskontinuierlichen Verlauf, der keinen Zusammenhang mit der zeitlichen Struktur der gepulsten Elektronen erkennen lässt. Die Zeitkonstante dieser Messanordnung ist so gross, dass die mit dem Kanal-Elektronenvervielfacher registrierten Einzelpulse der Ionen nicht mehr aufgelöst werden. Die Schreiberkurven muss man deshalb als äussere Einhüllende von einzelnen Ionenpulsen interpretieren, deren Pulsdauer mit der Pulsdauer der Elektronen übereinstimmt.
Bei gleicher Pulsdauer steigt die Zahl der emittierten Ionen mit zunehmendem Elektronenstrom (Abb. 13-15). Bei gleichbleibenden Verdampfungsbedingungen hängt der Ionenstrom sehr stark vom Objekt ab. Der Stahl SGM 2 emittiert einen um den Faktor 10 grösseren Ionenstrom, als dies Messing tut (vgl. Abb. 13a und 14a).

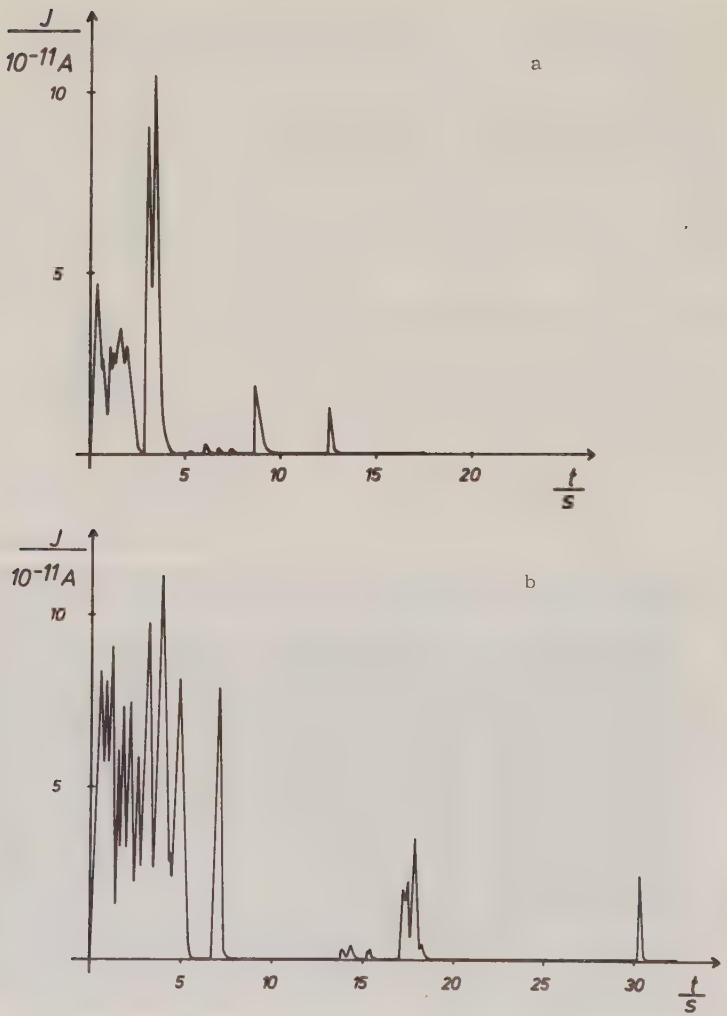


Abb. 13: Ionenstrom in Abhängigkeit von der Zeit beim Verdampfen des Stahls SGM 2

Verdampfungsbedingungen: a: 5 µs, 1:30, 10 µA

b: 5 µs, 1:30, 16 µA

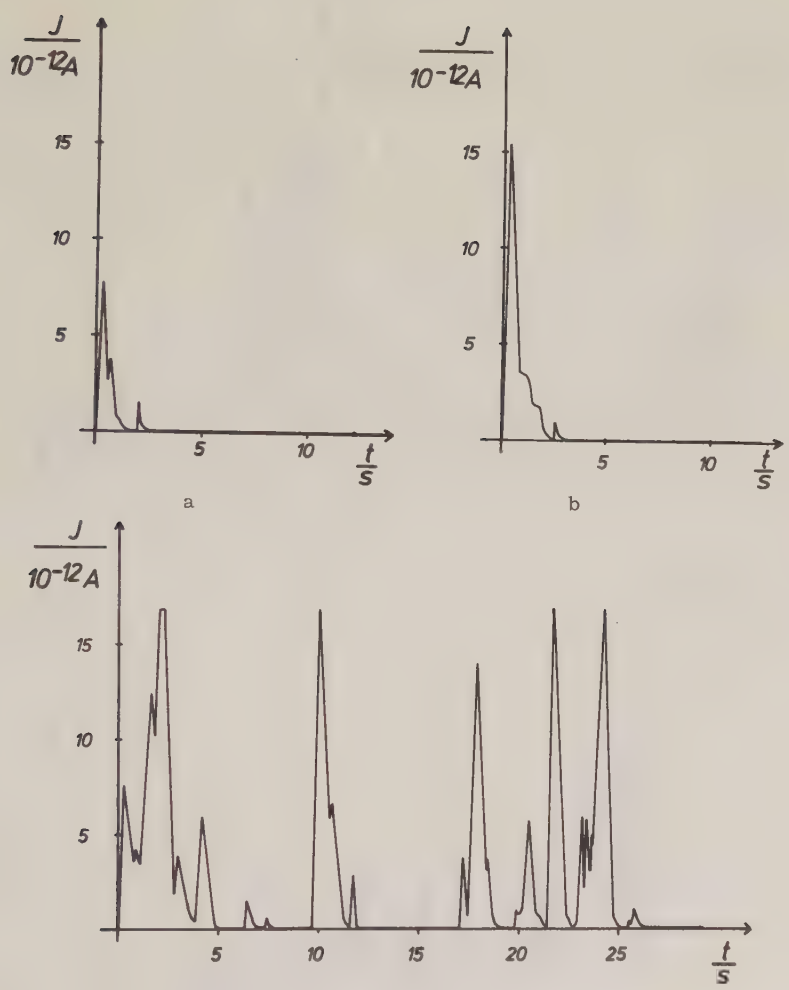


Abb. 14: Ionenstrom in Abhängigkeit von der Zeit bei Messing
Verdampfungsbedingungen: a: 5 µs, 1:30, 10 µA
b: 5 µs, 1:30, 13 µA
c: 5 µs, 1:30, 19 µA

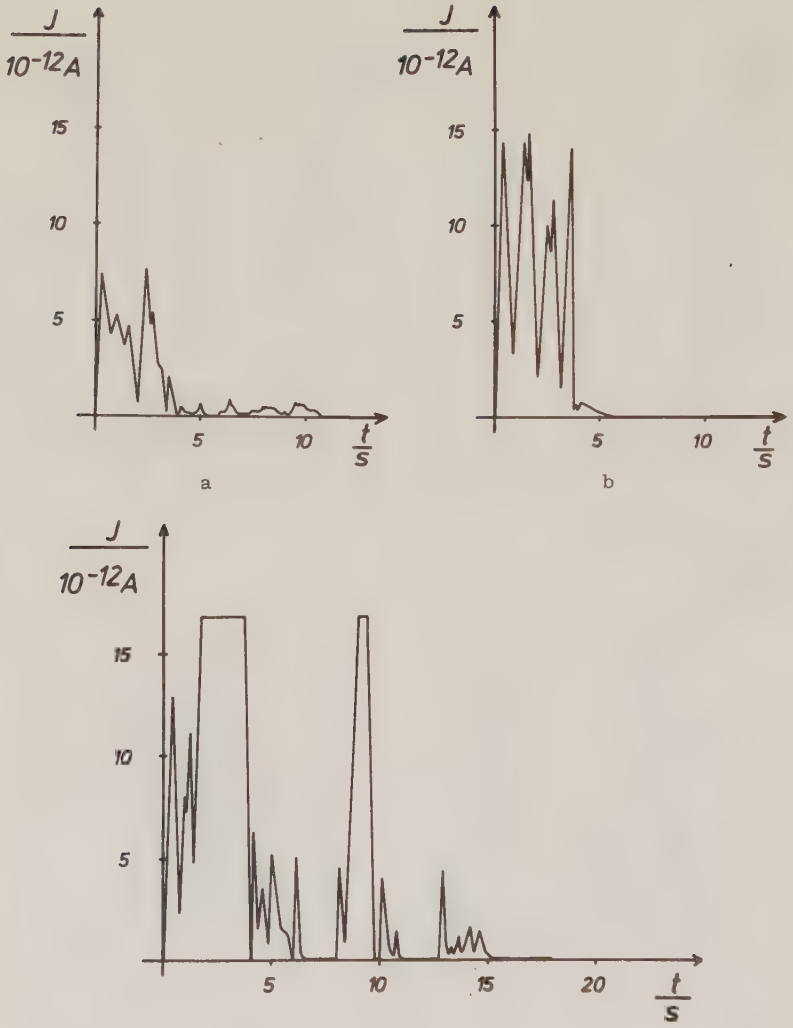


Abb. 15: Ionenstrom in Abhängigkeit von der Zeit bei Messing
Verdampfungsbedingungen: a: 30 µs, 1:30, 8 µA
b: 30 µs, 1:30, 9 µA
c: 30 µs, 1:30, 11 µA

Erhöht man die Pulsdauer von 5 µs auf 30 µs, so erhöhen sich trotz gleichem Objekt und gleicher in das Objekt gebrachter Leistung die Ionenströme deutlich (vgl. Abb. 14a und 15b/c).
Die ungleichmässige Emission der Ionen ist bisher ungeklärt. Möglicherweise wird mit zunehmender Bestrahlungsdauer das gebohrte Loch so tief, dass die Ionen durch die Anodenlinse nicht mehr abgesaugt werden können. Erst wenn das Loch durch geschmolzenes Material von den Kraterwänden angefüllt wird, können wieder Ionen abgesaugt werden.
Das eruptionsartige Auftreten der Ionen erschwert die photographische Registrierung, da die richtige Belichtung nur sehr ungenau über die Belichtungszeit eingestellt werden kann. In der Praxis hat es sich besser bewährt, die Belichtung bei gleichbleibender Belichtungszeit durch Variation des Elektronenstromes zu steuern.

4. Das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers

Die Auflösung eines Massenspektrometers $A = M/\Delta M$ ist bestimmt durch die Massendispersion $\Delta x/\Delta M$ und die Linienbreite δx. Es gilt:

$$A = M \frac{\Delta x}{\Delta M} \quad \frac{1}{\delta x}$$

δx = Halbwertsbreite einer Linie
Δx = Abstand zweier Linien mit der Massendifferenz ΔM

Die Linienbreite wird hauptsächlich durch die Energieverteilung der Ionen und damit im Zusammenhang stehende Linsenfehler, sowie durch den Öffnungsfehler der Anodenlinse bestimmt. Bei diesem Verfahren kommt noch hinzu, dass die Massenlinien auf der Photoplatte Abbildungen des engsten Bündelquerschnitts durch die Zylinderlinse darstellen. Zwischen dem engsten Bündelquerschnitt und der Registierebene durchlaufen die Ionen das homogene Magnetfeld und werden verschieden stark abgelenkt. Ionen mit unterschiedlichem Masse zu Ladungsverhältnis legen bis zum Auftreffen auf der Photoplatte unterschiedliche Wegstrecken zurück. Damit kann die Abbildung des engsten Bündelquerschnitts in die Registrierebene nicht für alle Ionen gleich gut sein, d.h. die Linienbreite ist nicht über den gesamten Massenbereich konstant.

Bei Trennung der Ionen in einem homogenen Magnetfeld ist die Massendispersion $\Delta x/\Delta M$ proportional zu $M^{-3/2}$. Der Linienabstand im Massenspektrum wird mit zunehmender Masse immer kleiner. In Abb. 16 ist die experimentell ermittelte Massendispersion in Abhängigkeit von der Masse aufgetragen. Die Messpunkte liegen auf der aus der Theorie berechneten und in das Diagramm eingezeichneten Kurve.

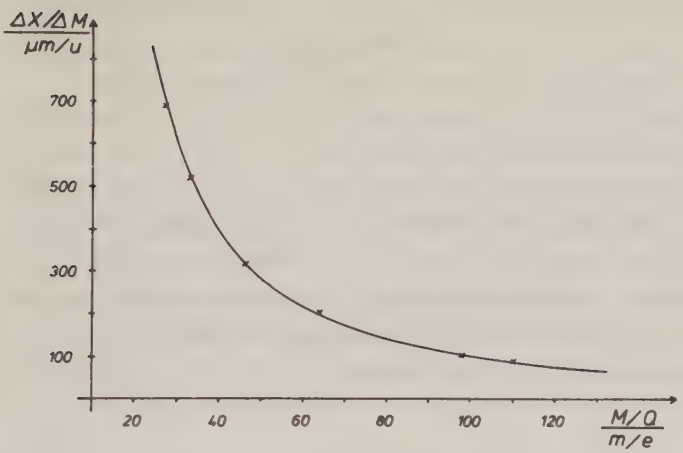


Abb. 16: Massendispersion des Spektrometers

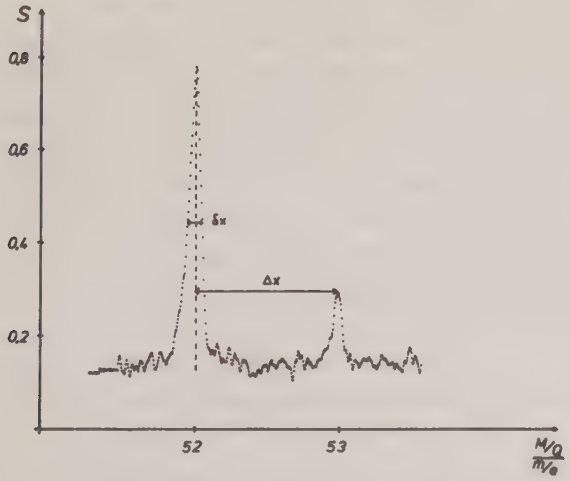


Abb. 17: Photometerkurve zur Bestimmung der Massenauflösung

Die Abb. 17 zeigt einen Ausschnitt aus einem Massenspektrum des Stahls SGM 2 zur Bestimmung der Massenauflösung. Die Schwärzungen der Linien mit den Massen 52 und 53 stammen von zwei Chromisotopen. Für die Aufnahme dieses Massenspektrums wurde optimal auf den Massenbereich justiert.
Auf der Originalplatte haben Δx und δx die Werte $\Delta x = 260$ µm und $\delta x = 27$ µm. Mit diesen Werten ergibt sich aus obiger Formel ein Massenauflösungsvermögen A = 500. Für grössere und kleinere Massen verschlechtert sich das Auflösungsvermögen. Es sinkt jedoch nicht soweit ab, dass nicht mehr alle Massen des Periodensystems getrennt werden können.

5. Nachweisgrenzen

5.1 Relative Nachweisgrenzen bei Registrierung der Ionen auf der Photoplatte

Die Nachweisgrenze eines Signals ist durch das Signal-Rauschverhältnis bestimmt. Beim Ionennachweis auf Ilford Q2 Platten entsteht das Rauschen durch das Plattenkorn. Die Grundschwärzung an unbelichteten Stellen ist nicht konstant, sondern aufgrund der körnigen Struktur verrauscht. Dieser unvermeidbare Rauschuntergrund begrenzt den Nachweis kleiner Signale.
Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wird angenommen, dass ein Signal mit einem Signal-Rauschverhältnis von 2:1 noch nachzuweisen ist.
Die Nachweisgrenze wird durch Verdampfen von Standards und Auswertung ihrer Massenspektren bestimmt. Aus den Photometerkurven werden die Peakhöhen der einzelnen Elemente abgelesen und daraus die Nachweisgrenzen berechnet. Verwendet werden Eisenstandards des National Bureau of Standards mit der Bezeichnung NBS 661-665. Die Standards wurden bei einer Pulsdauer von 5 µs und einem Tastverhältnis von 1:30 verdampft. Der Elektronenstrom wurde möglichst gross gewählt. Er war durch die Amplitude des Pulsgenerators begrenzt. Die Bestrahlungszeit betrug immer 15 s. Eine Verlängerung der Bestrahlungs- und Belichtungszeit der Photoplatte bewirkt keine grössere Schwärzung und damit Empfindlichkeitssteigerung, weil nach 15 s der Ionenstrom praktisch auf den Wert Null abgesunken ist (siehe Kap. 4.1).
In Tab. 2 sind die nachweisbaren Konzentrationen in Gewichtsprozent aufgeführt.
Wenn man die Nachweisgrenzen mit den Ionisierungsenergien vergleicht, so zeigt sich, dass Element mit niedriger Ionisierungsenergie sehr gut nachzuweisen sind. Je grösser andererseits die

Element	Al	K	Ti	V	Cr
c_{min} in ppm	15	1	40	40	15

Element	Mn	Ni	Co	Cu	Pb
c_{min} in ppm	400	100	500	400	200

Tab. 2: Nachweisgrenzen bei Registrierung der Ionen auf Ilford Q2 Photoplatten

Ionisierungsenergie ist, desto schwieriger ist das betreffende Element nachzuweisen. Kobalt mit der hohen Ionisierungsenergie I = 7,84 eV ist nur in Konzentrationen grösser als 500 ppm nachweisbar.

Die Alkalimetalle sind wie in der Sekundärionenmassenspektrometrie in kleinsten Verunreinigungen nachzuweisen. Ihre Nachweisgrenzen konnten nicht bestimmt werden, da keine Standards mit genügend kleiner Konzentration und homogener Verteilung verfügbar waren. In mehreren Massenspektren der Eisenstandards trat die Kaliumlinie auf, obwohl sie nach den Zertifikaten kein Kalium enthalten sollten. Daraus wurde für Kalium eine Nachweisgrenze kleiner als 1 ppm abgeschätzt.

5.2 Relative Nachweisgrenzen bei Registrierung der Ionen mittels Elektronenvervielfacher-Kanalplatten

Die Elektronenvervielfacher-Kanalplatte wurde in den letzten Jahren in der Massenspektrometrie häufiger zur Registrierung von Ionen eingesetzt (31-33). Ihr Aufbau und ihre Funktion ist in der Literatur bereits eingehend beschrieben worden (34, 35). Die auf den Kanalplatten auftreffenden Ionen lösen Elektronen aus. Die Elektronen werden durch Sekundärelektronenemission an den Kanalwänden um einen Faktor 10^6 - 10^7 verstärkt und auf einem Durchsichtleuchtschirm sichtbar gemacht.

Zur Registrierung der Ionen stand ein Bildverstärker mit der Modellbezeichnung EMII 1001A der Fa. ELORET California zur Verfügung. Der Bildverstärker besteht aus zwei hintereinandergeschalteten kreisförmigen Kanalplatten und einem Durchsichtleuchtschirm. Der Durchmesser der Kanalplatten beträgt 40 mm. Die Auflösungsgrenze liegt bei 200 µm.

Zur Aufnahme von Massenspektren wird der Bildverstärker so eingebaut, dass die Vorderseite der ersten Kanalplatte mit der Ebene zusammenfällt, in der die Massenlinien fokussiert sind. Das dem Ionenbild analoge Elektronenbild wird vom Durchsichtleuchtschirm abphotographiert und wie in Kap. 5.1 beschrieben ausgewertet.

Es wurden wieder die Eisenstandards NBS 661 und 665, sowie eine reine Magnesiumprobe der Fa. Johnson, Matthey & Co., Limited, die mehrere Verunreinigungen mit einer Konzentration zwischen 30 und 1 ppm enthält, bei einer Pulsdauer von 5 µs, einem Tastverhältnis 1:30 und bei dem maximal erzielbaren Elektronenstrom verdampft. Das Objekt wurde 5 s lang mit dem gepulsten Elektronenstrahl beschossen und während dieser Zeit das Massenspektrum vom Durchsichtleuchtschirm des Bildverstärkers photographiert.

Bei hohen Ionenströmen waren die Massenlinien stark verbreitert

Element	Na	Mg	Si	P	S	K
c_{min} in ppm	1	2	30	40	50	0,1

Element	Ca	Ti	Cu	Zn	Mo	Pb
c_{min} in ppm	1	6	50	3	50	15

Tab. 3: Nachweisgrenzen bei Registrierung der Ionen mit dem Bildverstärker

und erzeugten in den Nachbarbereichen einen deutlichen Untergrund. Deswegen wurden nur die Linien ausgewertet, die im Massenspektrum weit von den stark geschwärzten, verbreiterten Linien entfernt waren. Die in Tab. 3 aufgeführten Zahlenwerte geben die Nachweisgrenze in Gewichtsprozent an.

Chlor tritt in mehreren Massenspektren der reinen Magnesiumprobe auf. Eine Nachweisgrenze kann nicht angegeben werden, da Herstellerangaben zur Chlorkonzentration fehlen.

Ein Vergleich der Nachweisgrenzen für Ti, Cu und Pb aus den Tab. 2 und 3 zeigt, dass die Registrierung mittels Elektronenvervielfacher-Kanalplatten eine Grössenordnung empfindlicher ist. Dies ergab auch die visuelle Beobachtung des Durchsichtleuchtschirms, wobei Linien beobachtet werden konnten, die bei der direkten photographischen Registrierung nicht nachgewiesen werden, z.B. die Elemente Mg, Si, P, S und Mo in den Eisenstandards.

Bei der Registrierung der Massenspektren mit dem Bildverstärker werden die Linien verbreitert. Dadurch verschlechtert sich das Massenauflösungsvermögen. Aus den Massenlinien der Kaliumisotope ergibt sich ein Massenauflösungsvermögen A = 100.

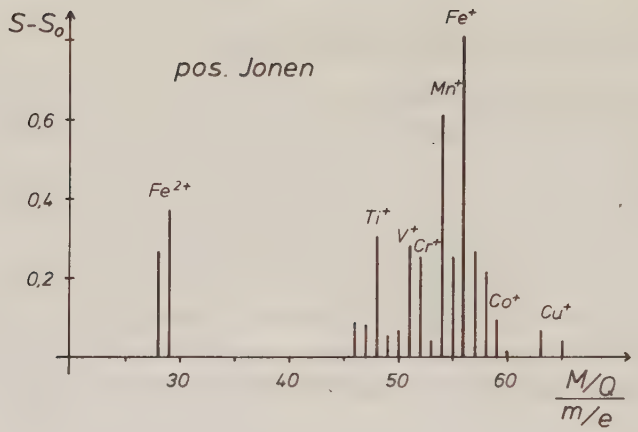
6. Massenspektrometrie mit negativen Ionen

Durch Umpolen der Hochspannung am Objekt und an der elektrostatischen Zylinderlinse können statt positiver Ionen in gleicher Weise auch negative Ionen registriert werden. Die Abb. 18 zeigt das positive und negative Ionenspektrum des Eisenstandards NBS 664. Als Ordinate wurde jeweils die Schwärzung S der einzelnen Linien abzüglich der Untergrundschwärzung S_o aufgetragen. Beide Spektren enthalten unterschiedliche sich ergänzende Informationen. Im Spektrum der positiven Ionen erscheinen nur Metallionen. Im Spektrum mit negativen Ionen überwiegen die Molekülionen des Kohlenstoffs, der mit einer Gewichtskonzentration von 0,87% in der Probe enthalten ist. Die FeO^-- Linie tritt mit grösserer Intensität als die Fe^--Linie auf. Die bei der Masse 26 auftretende Linie ist wahrscheinlich CN^- zuzuschreiben.

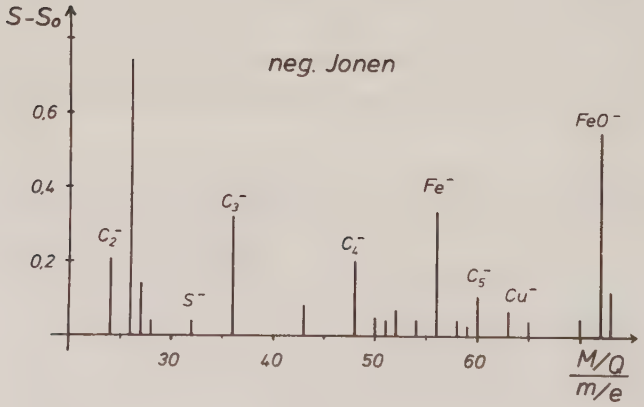
Es ist zu erwarten, dass im negativen Ionenspektrum die Elemente mit grosser Elektronenaffinität dominieren. Das sind hauptsächlich Halogene und Säurereste von Salzen.

Die Abb. 19 und 20 zeigen Massenspektren von Salzmischungen. Zur Probenpräparation wurden die verschiedenen Salze in destilliertem Wasser gelöst und die Lösungen vermischt. Davon wurde ein Tropfen auf ein reines Magnesiumblech als Träger aufgebracht. Nach dem Eintrocknen der Lösung wurde das Präparat untersucht.

Die Abb. 19 zeigt das Massenspektrum der negativen Ionen eines Salzgemisches, das zu etwa gleichen Teilen aus $Pb(NO_3)_2$, KJ und $CdCl_2 \cdot H_2O$ bestand. Neben den Halogenen Fluor, Chlor und Jod sind im Spektrum Nitrationen und deren Bruchstücke enthalten. Oberhalb der Masse 150 treten noch folgende Ionen auf: PbO^-, PbO_2^-, $Pb(NO_3)^-$, $Pb(NO_3)_2^-$.



a



b

Abb. 18: Spektrum der pos. und neg. Ionen des Eisenstandards NBS 664
Verdampfungsbedingungen: a: 5 µs, 1:30, 15 µA, 6 s
b: 5 µs, 1:30, 38 µA, 4 s

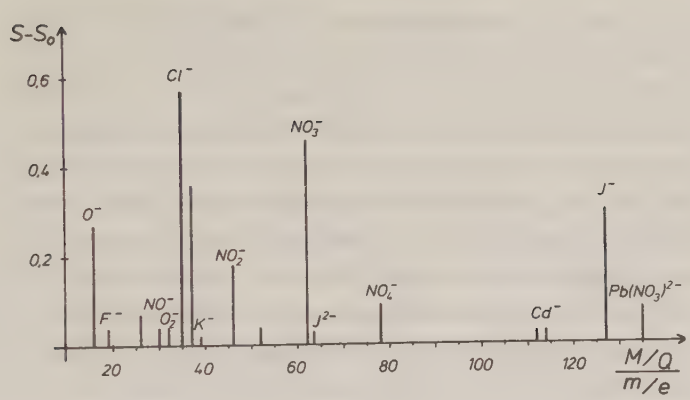


Abb. 19: Massenspektrum eines Salzgemisches ($Pb(NO_3)_2$, KJ, $CdCl_2$)
Verdampfungsbedingung: 5 µs, 1:30, 20 µA, 5 s

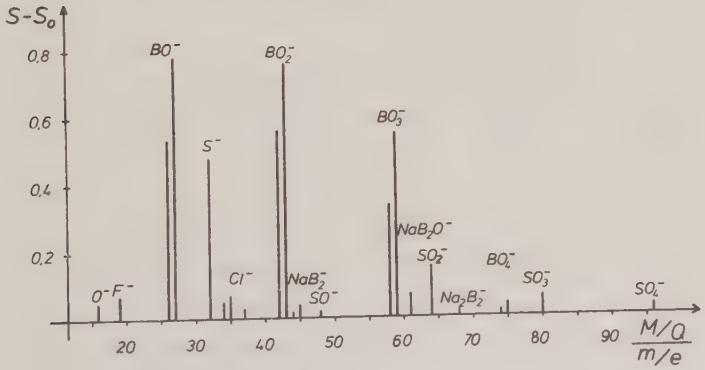


Abb. 20: Massenspektrum eines Salzgemisches (NH_4F, LiCl, KSCN, $Na_2B_4O_7$, $CuSO_4$).
Verdampfungsbedingung: 5 µs, 1:30, 20 µA, 5 s

Die Abb. 20 zeigt das Massenspektrum der negativen Ionen eines zweiten Salzgemisches. Es bestand zu etwa gleichen Teilen aus NH_4F, LiCl, KSCN, $Na_2B_4O_7$, $CuSO_4$ und wurde nach dem vorher beschriebenen Verfahren hergestellt. Neben den Halogenen Fluor und Chlor treten eine Vielzahl von Molekülionen der Verbindungen auf. In anderen Massenspektren derselben Probe treten noch weitere Linien auf. Beispiele sind: Na^- bei der Masse 23, K^- bei den Massen 39 und 41, Mg^- aus dem Objektträger bei den Massen 24-26. Ausserdem schwanken die Intensitätsverhältnisse der Linien von Massenspektrum zu Massenspektrum beträchtlich. Eine Erklärung dafür ist die Inhomogenität des Salzgemisches.

7. Quantitative Materialanalyse

7.1 Theoretische Grundlagen des Verfahrens

Die Elektronenstrahlmikroanalyse ist bisher das einzige physikalische Verfahren, das im Routinebetrieb quantitative Materialanalyse ermöglicht. In den letzten Jahren wurde versucht, mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektrometrie eine quantitative Materialanalyse durchzuführen. Dieses Verfahren bereitet jedoch grosse Schwierigkeiten, weil die Sekundärionenausbeute von vielen Parametern wie der Kristallorientierung, der Art der auslösenden Primärionen und der Zusammensetzung der Matrix abhängt. Das bei der Sekundärionenmassenspektrometrie bisher am häufigsten benutzte Modell geht von einem Plasma im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (LTE - Modell) aus und berechnet den Ionisierungsgrad des Plasmas aus der Saha - Eggert - Gleichung (8, 36, 37). Die Saha - Eggert - Gleichung hat folgende Gestalt:

$$\frac{n_+ \, n_e}{n_o} = \frac{2 \, P_+(T)}{P_o(T)} \, \frac{(2 m_e \pi \, kT)^{3/2}}{h^3} \, \exp \frac{-(E_o - \Delta E)}{kT} \qquad (1)$$

n_+ : Ionendichte

n_e : Elektronendichte

n_o : Neutralteilchendichte

m_e : Elektronenmasse

k : Boltzmannkonstante

h : Plancksche Konstante

T : Plasmatemperatur

E_o : Ionisierungsenergie des freien neutralen Atoms

ΔE : Reduzierung von E_o durch Coulombwechselwirkung

$P_o(T)$: Zustandsfunktion des neutralen Atoms
$P_+(T)$: Zustandsfunktion des einfachgeladenen Ions

ΔE wird nach dem Debye - Hückel - Modell berechnet:

$$\Delta E = \eta e_o^2 / \varrho_D$$

η = 0,68
e_o = Elektronenladung
ϱ_D = Debye - Radius

Der Debye - Radius hängt wiederum mit der Plasmatemperatur und der Elektronendichte im Plasma zusammen:

$$\varrho_D = \left(\frac{kT}{8\pi e_o^2 n_e} \right)^{1/2}$$

Die Zustandsfunktionen werden durch ein Polynom 5. Ordnung der Form

$$P(T) = a + b\left(\frac{T}{10^3}\right) + c\left(\frac{T}{10^3}\right)^2 + \ldots + f\left(\frac{T}{10^3}\right)^5 \qquad (2)$$

berechnet. Die Koeffizienten der Polynome werden aus Tabellen (38) entnommen.
Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Verfahren wird das Objekt mit Elektronen beschossen. Dadurch erreicht das Objekt eine so hohe Temperatur, dass Material verdampft wird. Im folgenden

wurde untersucht, inwieweit eine Beschreibung dieses Vorganges mit Hilfe des Plasmamodells d.h. der Bestimmung des Ionisierungsgrades mittels der Saha - Eggert - Gleichung möglich ist. Bei den hier vorliegenden Leistungsdichten des Elektronenstrahls ist der Anteil der mehrfach geladenen Ionen an der Gesamtintensität vernachlässigbar gering. Dann gilt bei photographischer Registrierung der Ionen für die Konzentration c eines Elements in einer Legierung nach R. Shimizu (36) die Beziehung:

$$c = k \cdot M^{1/2} \cdot I \cdot \frac{1 + \alpha^+}{\alpha^+} \qquad (3)$$

c : Atomkonzentration
k : Proportionalitätskonstante
M: Massenzahl
I : Intensität, mit der das Element mit der Massenzahl M im Spektrum auftritt
α^+: Ionisierungsgrad

Diese Beziehung gilt allgemein und ist unabhängig von der jeweiligen Methode der Berechnung des Ionisierungsgrades α^+.
Die Proportionalitätskonstante ist unbekannt. Sie muss mit Hilfe eines internen Standards für jedes Massenspektrum berechnet werden. Meist wird die Konzentration des Hauptbestandteils der Legierung als bekannt vorausgesetzt und daraus die Proportionalitätskonstante k berechnet. Dieser k - Wert gilt für alle Elemente des betreffenden Massenspektrums.
Der Faktor $M^{1/2}$ korrigiert das massenabhängige Schwärzungsverhalten der Photoplatten. Nach E. B. Owens (39) ist die Schwärzung der Photoplatte der Energie der einfallenden Ionen direkt und der Wurzel

ihrer Masse umgekehrt proportional.

Die Intensität I wird aus den Photometerkurven der Massenspektren abgelesen. Stark geschwärzte Linien werden nur dann ausgewertet, wenn es unumgänglich ist. Die Nichtlinearität der Schwärzungskurve der Photoplatte muss in diesem Fall berücksichtigt werden.

Der Ionisierungsgrad $\alpha^+ = n_+/n_o$ wird aus der Saha - Eggert - Gleichung berechnet. Die Gleichung enthält die Elektronendichte n_e und die Plasmatemperatur T. Beide Parameter sind vorläufig unbekannt. Sie können auch nicht experimentell ermittelt werden. Deshalb wird der Ionisierungsgrad und die Konzentration der Elemente mit vorgegebenen Werten für die Elektronendichte und die Plasmatemperatur berechnet. Die Elektronendichte wird zwischen $5 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} und $5 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} variiert. Nach einer Veröffentlichung von E. O. Degenkolb (40) darf das Modell des Plasmas im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht nur in diesem Wertebereich angewendet werden.

Die Plasmatemperatur T wird bei 2000^oK beginnend in Schritten von 1000^oK erhöht.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Elektronendichte n_e keinen merklichen Einfluss auf die Konzentrationsverhältnisse hat, obwohl der Ionisierungsgrad stark von n_e abhängt. Der Grund ist folgender:

Die Proportionalitätskonstante k ist nach Umformung der Gleichung (3) proportional zu $(\alpha^+/1 + \alpha^+)$ des Standardelements. Die Konzentration c eines beliebigen Elements ist proportional zu $(1 + \alpha^+/\alpha^+)$. Da der Ionisierungsgrad α^+ für alle Elemente in gleicher Weise von der Elektronendichte n_e abhängt, heben sich die beiden Einflüsse auf die Konzentrationsverhältnisse auf.

Zur Bestimmung der Plasmatemperatur T wird die Konzentration der Legierungsbestandteile in Abhängigkeit von der Temperatur über einen grossen Temperaturbereich berechnet. Die Plasmatemperatur ergibt sich aus der Forderung, dass die Summe der Konzentrationen aller in der Probe enthaltenen Elemente gleich 100% sein muss.

7.2 Theoretische Überlegungen und Experimente zum quantitativen Verdampfen

Die Grundvoraussetzung für einen Erfolg des beschriebenen Verfahrens ist, dass die zu untersuchende Probe durch die Elektronenbestrahlung quantitativ verdampft wird. Quantitativ verdampfen bedeutet, dass alle im verdampfenden Volumenbereich enthaltenen Elemente entsprechend ihrem Konzentrationsverhältnis verdampft werden. Kein Element darf sich durch das Elektronenstrahlverdampfen in der Probe anreichern.

Um dies zu prüfen, waren bereits von W. Leiser (11) Proben nach dem Elektronenstrahlverdampfen mit einer Elektronenmikrosonde "Geoscan" der Fa. Cambridge untersucht worden. Dabei hatte sich ergeben, dass bei Eisenlegierungen alle Legierungsbestandteile quantitativ verdampft wurden. Wenn dagegen eine Messingprobe unter denselben Bedingungen verdampft wurde, zeigte die Untersuchung eine deutliche Anreicherung von Kupfer an der Beschussstelle. Es war überwiegend Zink verdampft worden, sodass bei den früheren Untersuchungen (11) die quantitative Analyse von Messing nicht möglich war.

B. W. Schumacher (21) hat zu diesem Problem theoretische Überlegungen angestellt. Als Ergebnis gibt er materialabhängige Bedingungen für die Pulsdauer und die erforderliche Leistungsdichte des Elektronenstrahls an, bei deren Einhaltung die Materialien quantitativ verdampft werden.

Dabei wird gefordert, dass durch den Elektronenbeschuss die gewünschte Verdampfungstemperatur so schnell erreicht wird, dass die in dieser Zeit durch Wärmeleitung verlorene Energie gegenüber der zugeführten Energie vernachlässigbar klein ist. Dazu muss die Zeit t, bis die Probe durch Elektronenbeschuss die gewünschte Temperatur T_c erreicht hat, kleiner sein als eine Zeit t_a.

t_a ist die Zeit, in der sich die Probe durch Wärmeleitung von der Temperatur T_c auf die Hälfte abgekühlt hat. Sie ist aus der Wärmeleitungsgleichung wie folgt berechenbar:
Für den Spezialfall, dass die Eindringtiefe der Elektronen klein im Vergleich zum Durchmesser der bestrahlten Fläche ist, genügt es die Wärmeableitung in eine Richtung zu betrachten. Die Zeit t_a ergibt sich dann durch Lösen der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung:

$$\frac{dT}{dt} = \lambda^* \frac{d^2T}{dx^2}$$

Die Lösung für die Temperatur an der Oberfläche mit der Koordinate x_o lautet:

$$T(x_o, t) = \frac{T_c(x_o, 0)\ D_E}{2\ \sqrt{\pi\ \lambda^* t}}$$

D_E = Reichweite der Elektronen
λ^* = Temperaturleitzahl

Daraus ergibt sich die Zeit t_a, in der die Temperatur T_c auf den halben Wert abgesunken ist zu

$$t_a = \frac{D_E^2}{\pi\ \lambda^*}$$

Die Pulsdauer des Elektronenstrahls muss kleiner als diese Zeit t_a sein. Ausserdem muss die Leistungsdichte so gross sein, dass das Objekt in dieser kurzen Zeit auf die Temperatur T_c erwärmt wird. Die dazu nötige Leistungsdichte des Elektronenstrahls lässt sich nach der Formel berechnen:

$$N_B = \frac{\varrho \cdot D_E \cdot H^*}{t_a}$$

ϱ = Dichte
D_E = Eindringtiefe der Elektronen
H^* = Energie, die nötig ist um eine Masseneinheit auf die Temperatur T_c zu erwärmen

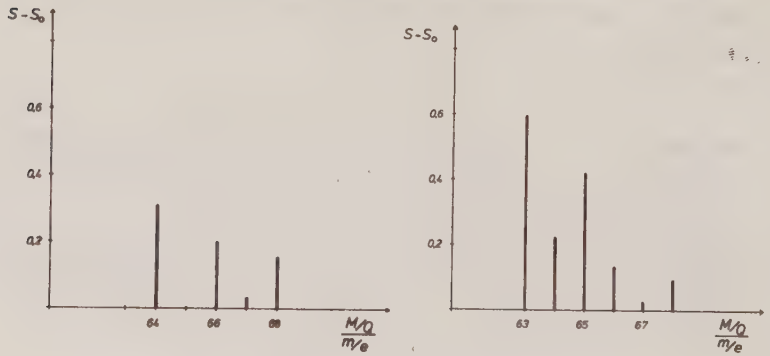
Wenn die Bedingungen für die Pulsdauer und die Leistungsdichte gleichzeitig erfüllt sind, wird die Probe quantitativ verdampft. Die Tab. 4 enthält numerische Werte von t_a, N_B und D_E für fünf Materialien.

Material	Al	Cu	Fe	W	Messing
t_a in µs	10,2	0,73	6,1	0,33	2
N_B in MW/cm^2	10,1	55	6,8	90	75
D_E in µm	53	16	18	7	17

Tab. 4: Bedingungen für quantitatives Verdampfen

Die Eindringtiefe D_E wird nach der Formel $D_E = R_E/\varrho$ mit $R_E = 4,57\ 10^{-6}\ E_o^{1,74}\ g/cm^2$ (21) berechnet. Die Beschleunigungsenergie E_o ist in keV einzusetzen und betrug bei unseren Untersuchungen 102 keV. Die Zahlenwerte für H^* werden aus der Literatur (21) und aus Tabellenwerken entnommen.

Die bei der Herleitung der Formel für t_a und N_B gemachte Voraussetzung, dass die Eindringtiefe der Elektronen klein ist im Vergleich zum Durchmesser des bestrahlten Bereichs, ist bei unseren experimentellen Bedingungen nur teilweise erfüllt, da die Eindringtiefe in der Grössenordnung des Sondendurchmessers liegt. Daher sollen die Tabellenwerte nur als Anhaltspunkte dienen. Beim Vergleich der Werte von Eisen und Messing ergibt sich, dass zum quantitativen Verdampfen von Messing die Pulsdauer erniedrigt und die Leistungsdichte erhöht werden muss. Damit ist auch geklärt, weshalb bei den früheren Versuchen (11) keine quantitative Verdampfung von Messing erfolgte. Mit dem damals verfügbaren Pulsgenerator konnten die kurzen Elektronenpulse nicht erzeugt werden.



a b

Abb. 21: Massenspektren von Messing 63

Verdampfungsbedingung: a: 600 ns, 1:30, 25 µA, 15 s

b: 600 ns, 1:30, 28 µA, 15 s

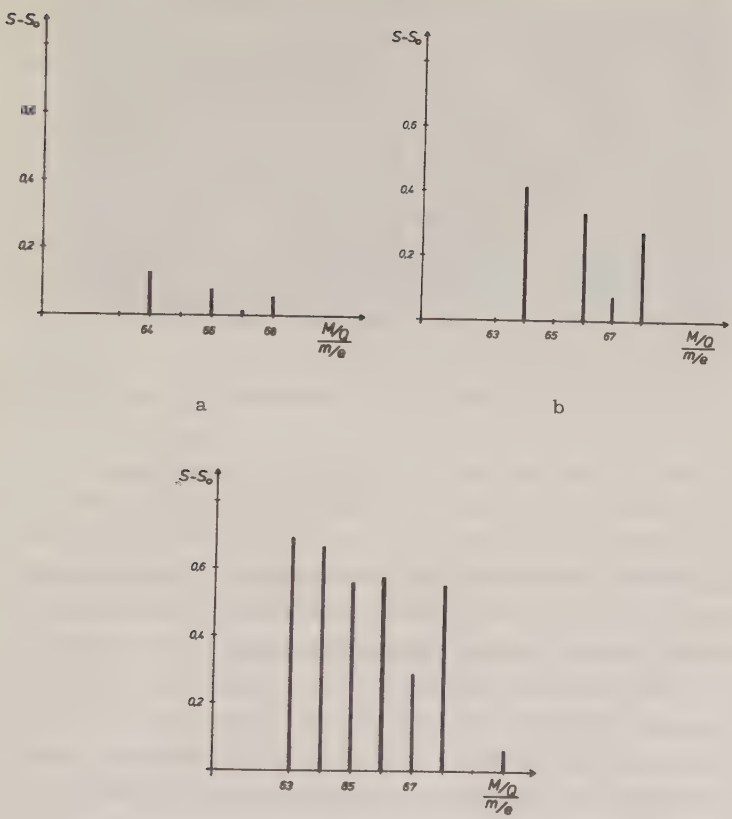


Abb. 22: Massenspektren von Messing 63

Verdampfungsbedingung: a: 30 µs, 1:30, 7 µA, 15 s

b: 30 µs, 1:30, 8 µA, 15 s

c: 30 µs, 1:30, 9 µA, 15 s

Die Abb. 21 und 22 zeigen Massenspektren von Messing Ms 63 (63% Kupfer, 37% Zink), die bei unterschiedlichen Verdampfungsbedingungen registriert wurden.
Bei einer Pulsdauer von 600 ns und einem gemittelten Elektronenstrom von 25 µA treten im Massenspektrum nur die Zinkisotope auf. Erhöht man den Elektronenstrom auf 28 µA erscheinen auch die Kupferisotope (Abb. 21). Bei einer Pulsdauer von 30 µs zeigt sich dasselbe Verhalten. Solange der Elektronenstrom klein ist, treten nur die Zinkisotope auf. Mit Erhöhung des Elektronenstroms nimmt die Intensität der Zinklinien zu, bis bei einem Elektronenstrom von 9 µA die Kupferlinien schlagartig auftreten (Abb. 22). Aus den Abb. 21 und 22 ist ersichtlich, dass eine genügend grosse Leistungsdichte für ein quantitatives Verdampfen erforderlich ist.

Die Frage, ob Messing quantitativ verdampft wurde, kann durch die Untersuchung der bei der Verdampfung entstandenen Krater mit der Elektronenmikrosonde beantwortet werden. Es wurden daher die Krater auf eine homogene Verteilung von Kupfer und Zink untersucht. Es zeigte sich, dass die Messingprobe meist dann quantitativ verdampft wird, wenn die Pulse nicht länger als 5 µs sind und der gemittelte Elektronenstrom bei einem Tastverhältnis 1:30 grösser als 10 µA ist.
Die Leistungsdichte in der Probe ist nicht genau anzugeben, weil die Grösse des bestrahlten Bereichs und die Intensitätsverteilung im Elektronenstrahl nur abgeschätzt werden kann. Bei einem Durchmesser des bestrahlten Bereichs von 10 µm ergibt sich aus den obigen Zahlenangaben bei einer Beschleunigungsspannung U = 102 kV eine über den ganzen Elektronenstrahldurchmesser gemittelte Leistungsdichte $N_B = 40\ MW/cm^2$.
Die Abb. 23 zeigt einen an der Elektronenmikrosonde untersuchten Krater in Messing. Der Krater wurde durch Bestrahlung mit

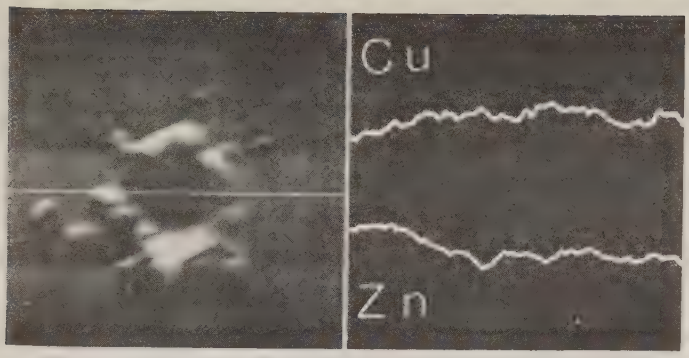


Abb. 23: Konzentrationsverlauf von Kupfer und Zink an einem Messingkrater
Verdampfungsbedingung: 3 µs, 1:60, 5 µA, 10 s

Elektronen bei einer Pulsdauer von 3 µs, einem Tastverhältnis von 1:60 und einem gemittelten Elektronenstrom von 5 µA für die Dauer von 10 s erzeugt. Die Abb. 23a zeigt das Rasterbild des Kraters aufgenommen mit der Elektronenmikrosonde "Geoscan" der Fa. Cambridge. Abb. 23b zeigt die Linescans entlang der im Rasterbild markierten Geraden. Es ist die der Konzentration proportionale Intensität der Cu - K_α bzw. Zn - K_α Strahlung gegen die Ortskoordinate aufgetragen.
Die Kupfer- und Zinkkonzentration bleibt über den Krater weg konstant. Ein Linescan in der dazu senkrechten Richtung liefert dasselbe Ergebnis. Durch die Elektronenstrahlverdampfung hat sich die Messingprobe nicht entmischt.
Wenn die Pulsdauer bei gleichen Elektronenströmen verlängert wird, zeigt sich zuerst eine Anreicherung von Kupfer an den

Kraterrändern, wobei das Material in der Mitte des Kraters nachwievor quantitativ verdampft wird. Bei Pulsdauern über 20 µs tritt eine Entmischung über den gesamten Krater ein.
Bei der Analyse von Messing und messingähnlichen Legierungen wurde deshalb nie eine Pulsdauer eingestellt, die länger als 5 µs war. Für den gemittelten Elektronenstrom wurde ein Wert zwischen 10 µA und 15 µA gewählt, sodass die Messingproben mit grosser Wahrscheinlichkeit quantitativ verdampft wurden.

7.3 Quantitative Analyse über Eichung mit äusseren Standards

Nach Gleichung (3) in Kap. 7.1 ist die Konzentration eines Elements proportional zur Intensität, mit der die entsprechende Linie im Massenspektrum auftritt, falls kein Matrixeffekt existiert, d.h. falls der Ionisierungsgrad α^+ von der Konzentration c unabhängig ist. Dies wird experimentell überprüft, indem vier Eisenlegierungen mit unterschiedlichen Chrom- und Nickelkonzentrationen (Tab. 5) unter stets gleichbleibenden Bedingungen verdampft und die Massenspektren registriert werden. Die Massenspektren werden photometriert und die Peakhöhen der Chrom-bzw. Nickellinien gegen die Konzentrationen aufgetragen. Von jeder Probe werden vier Massenspektren aufgenommen, deren Ergebnisse alle in Abb. 24 eingetragen sind

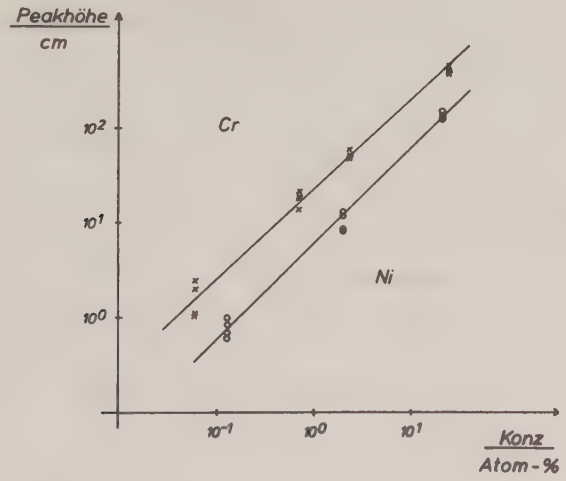


Abb. 24: Abhängigkeit der Peakhöhen von der Chrom- und Nickelkonzentration

	NBS 661	NBS 664	Stahl SGM 2	Stahl NH 22
c_{Cr}	0,69%	0,06%	2,6%	24,0%
c_{Ni}	1,99%	0,13%	-	21,0%

Tab. 5: Eisenlegierungen mit unterschiedlicher Chrom - und Nickelkonzentration

Die Messergebnisse bestätigen den linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Intensität. Die Peakhöhen von z. B. 400 cm bei Chrom ergeben sich durch Vermessung eines Chromisotops mit kleiner relativer Häufigkeit und Umrechnung auf das Hauptisotop. Bei kleinen Konzentrationen streuen die Messwerte stärker, weil ein kleines Signal-Rauschverhältnis die genaue Bestimmung der Peakhöhen erschwert.
Die Geraden sollten eine Steigung von 45^{o} haben, was in Abb. 24 auch erfüllt ist. Damit ist gezeigt, dass durch Aufnehmen solcher Eichgeraden eine quantitative Analyse von Stählen möglich ist. Der Abstand der Geraden ist durch die Elementabhängigkeit des Ionisierungsgrads bedingt. Chrom hat bei gleicher Plasmatemperatur einen höheren Ionisierungsgrad und ist deshalb besser nachzuweisen.

7.4 Quantitative Analyse mit Hilfe des LTE - Modells

7.4.1 Untersuchung des Stahls NH 22

Der Stahl mit der Bezeichnung NH 22 hat nach Angaben des Herstellers (Fa. Buderus AG. Wetzlar) folgende Bestandteile:
52% Eisen, 24% Chrom, 21% Nickel, 1,2% Mangan, 1,8% Silizium 0,1% Kohlenstoff.

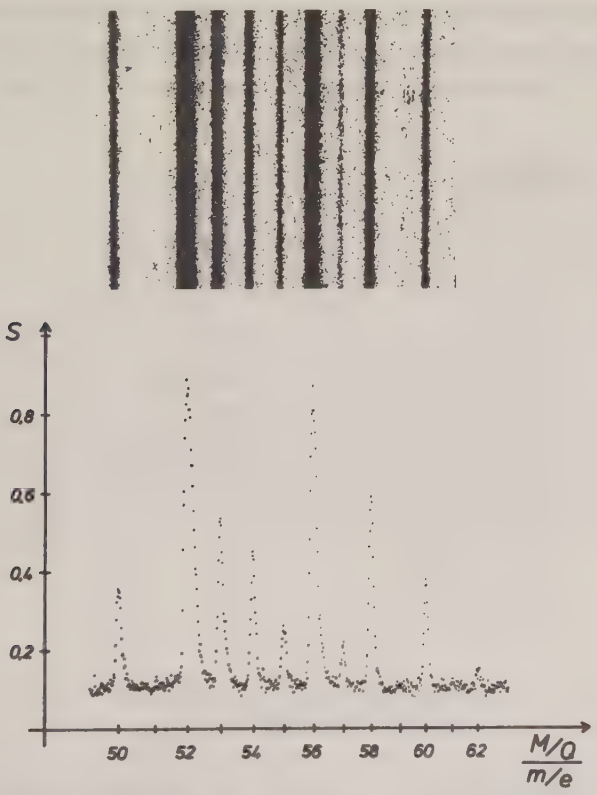


Abb. 25: Massenspektrum und Photometerkurve des Stahls NH 22
Verdampfungsbedingung: 5 µs, 1:30, 8 µA, 15 s

Die Abb. 25 zeigt einen Ausschnitt aus der Photoplatte mit dem Massenspektrum von NH 22 und die dazugehörige Photometerkurve. Im Spektrum treten die Elemente Eisen mit der Masse 54, 56, 57, Chrom mit der Masse 50, 52, 53, 54, Nickel mit der Masse 58, 60, 62 und Mangan mit der Masse 55 auf. Die Chromlinie zeigt die stärkste Schwärzung, obwohl die Chromkonzentration nur etwa halb so gross wie die Eisenkonzentration ist.
Die Konzentrationen der Legierungsbestandteile werden in Abhängigkeit von der Elektronendichte und der Plasmatemperatur nach dem in Kap. 7.1 geschilderten Verfahren berechnet.

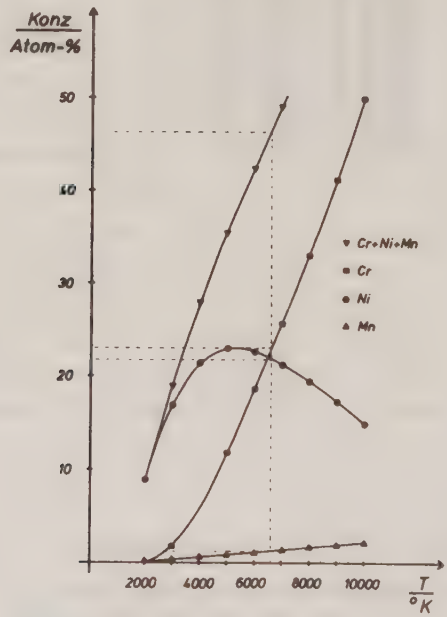


Abb. 26: Konzentration von Cr, Ni, Mn im Stahl NH 22 in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur

Die Proportionalitätskonstante k wird durch Vorgabe der Eisenkonzentration aus dem Eisenisotop mit der Masse 54 bestimmt. Die zusätzliche Belegung der Masse 54 durch ein Chromisotop wird berücksichtigt.
Die Abb. 26 zeigt die Konzentrationen der Legierungsbestandteile in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Summe der Konzentrationen von Cr, Ni und Mn muss 46,2% ergeben. Dieser Wert ist bei einer Plasmatemperatur T = 6600°K erreicht. Die Elektronendichte hatte den Wert $n_e = 5 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}. Aus dem Diagramm in Abb. 26 ergeben sich folgende Konzentrationen:

	$c_{berechnet}$	$c_{angegeben}$
Cr	23,2 ± 3,3%	24%
Ni	21,8 ± 2,9%	21%
Mn	1,2 ± 0,2%	1,2%

Die vom Hersteller angegebenen Konzentrationen stimmen gut mit den berechneten überein.

7.4.2 Untersuchung des Stahls SGM 2

Der Stahl SGM 2 der Fa. Buderus AG. Wetzlar ist ein Werkzeugstahl, der nach Angaben des Herstellers u.a. 8,5% Wolfram enthält. Obwohl der Wolframgehalt relativ hoch liegt, werden in den Massenspektren die Wolframlinien nur sehr unregelmässig registriert. Dies deutet auf eine inhomogene Wolframverteilung hin. Eine Untersuchung der Probe in der Elektronenmikrosonde bestätigt die Vermutung. Die Abb. 27 zeigt ein Bild der polierten Oberfläche aufgenommen mit reflektierten Elektronen und einen Linescan mit der Wolfram M_{α} - Röntgenstrahlung entlang der markierten Geraden. Die Wolframkonzentration schwankt sehr stark.

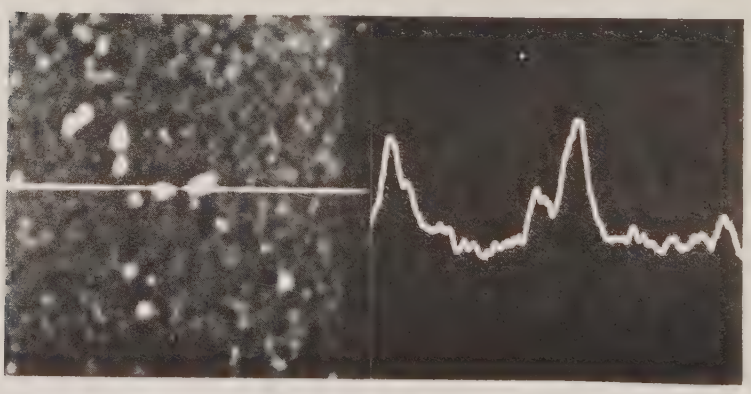


Abb. 27: Rasterbild des Stahls SGM 2 und Konzentrationsverlauf von Wolfram

Die inhomogene Wolframverteilung macht eine zuverlässige Konzentrationsbestimmung unter Benutzung der Forderung $\sum c_i = 100\%$ unmöglich. Deshalb wird neben der Eisenkonzentration zur Bestimmung der Proportionalitätskonstanten k eine zweite Konzentration - es wurde die Chromkonzentration gewählt - zur Bestimmung der Plasmatemperatur vorgegeben.

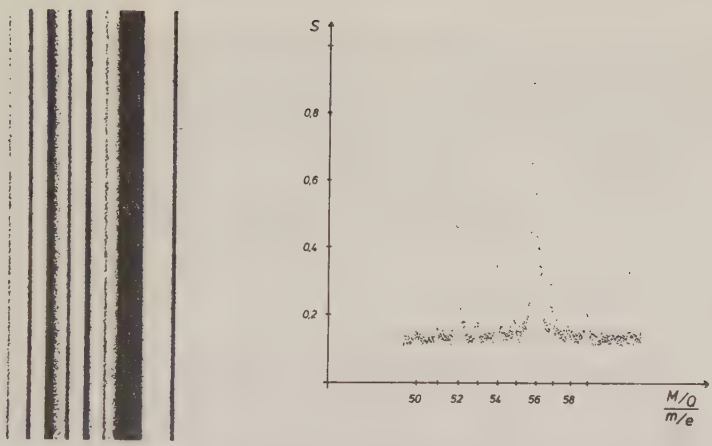


Abb. 28: Massenspektrum und Photometerkurve des Stahls SGM 2

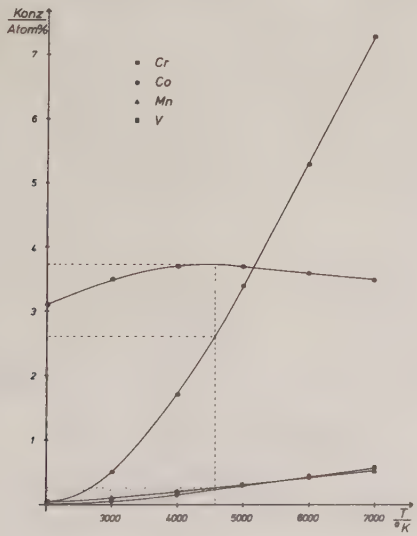


Abb. 29: Konzentration von Cr, Co, Mn und V im Stahl SGM 2 in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur

Die Abb. 28 zeigt einen Ausschnitt aus der Photoplatte und das photometrierte Massenspektrum des Stahls SGM 2. Die Peakhöhen werden gemessen und in Konzentrationen umgerechnet. Die Abb. 29 zeigt die Abhängigkeit der Konzentrationen von der Temperatur. Die eingezeichneten Punkte sind die Mittelwerte aus 10 Messungen. Der Verlauf der Wolframkonzentration ist nicht eingezeichnet, weil von den 10 ausgewerteten Spektren nur 4 die Wolframlinien aufweisen. Beim Vergleich der berechneten mit den angegebenen Konzentrationen ist Wolfram aufgeführt. Die Wolframkonzentration ergibt sich ebenfalls als Mittelwert von 10 Spektren, wobei für die 6 Massenspektren ohne Wolframlinien die Konzentration $c_W = 0\%$ angenommen wurde. Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und angegebenen Konzentrationen für Wolfram ist bei der geringen Zahl der zur Mittelwertbildung verwendeten Daten zufällig, worauf auch der relativ grosse Fehler von $\pm$ 4,2% hinweist.
Die Bestimmung der Plasmatemperatur aus der Chromkonzentration ergibt einen Wert T = 4570°K. Bei dieser Temperatur und der Elektronendichte $n_e = 5 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} ergeben sich für die anderen Legierungsbestandteile folgende Konzentrationen:

	$c_{berechnet}$	$c_{angegeben}$	
Fe	-	86,4%	interne Standards
Cr	-	2,6%	
V	0,23 $\pm$ 0,06%	0,25%	
Mn	0,26 $\pm$ 0,06%	0,3%	
Co	3,7 $\pm$ 0,3%	2,0% (2,9%)	
W	8,2 $\pm$ 4,2%	8,5%	

Die Konzentrationswerte stimmen mit Ausnahme von Kobalt gut überein. Deswegen wurde die Kobaltkonzentration mit der Elektronenmikrosonde kontrolliert. Es ergab sich eine Kobaltkonzentration c_{Co} = 2,9%. Dieser Wert stimmt mit meiner Berechnung besser überein.
Der angegebene Fehler ist der mittlere quadratische Fehler der Mittelwerte.

7.4.3 Untersuchung von Messingproben mit Aluminiumzusatz

Wenn Messing entsprechend den in Kap. 7.2 geforderten Bedingungen quantitativ verdampft wird, kann es in gleicher Weise wie die Stähle analysiert werden.

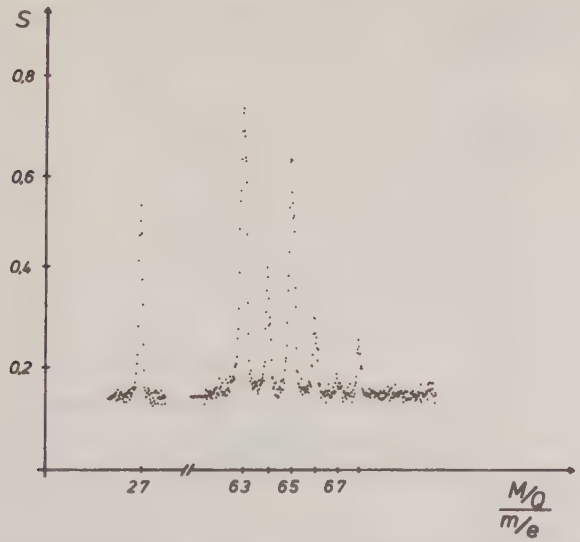


Abb. 30: Photometerkurve eines Massenspektrums von Messing mit Aluminiumbeimischung
Verdampfungsbedingung: 5 µs, 1:30, 13 µA, 15 s

Die Abb. 30 zeigt das Massenspektrum eines Sondermessings mit 79,1% Kupfer, 15,2% Zink und 5,7% Aluminium.
Die Proportionalitätskonstante k wird aus dem Kupferisotop mit der Masse 65 bestimmt. In Abb. 31 sind die Mittelwerte der Konzentrationen aus 4 Spektren gegen die Temperatur aufgetragen. Aus der Bedingung, dass die Summe der Konzentrationen aller Bestandteile gleich 100% sein muss, ergibt sich eine Plasmatemperatur T = 11600°K.
Beim Verdampfen des Sondermessings zur Registrierung der Massenspektren wurde eine Leistungsdichte eingestellt, die mindestens um den Faktor 2 grösser war als die Leistungsdichte, mit der die Stähle verdampft wurden. Daraus erklärt sich die entsprechend höhere Plasmatemperatur.

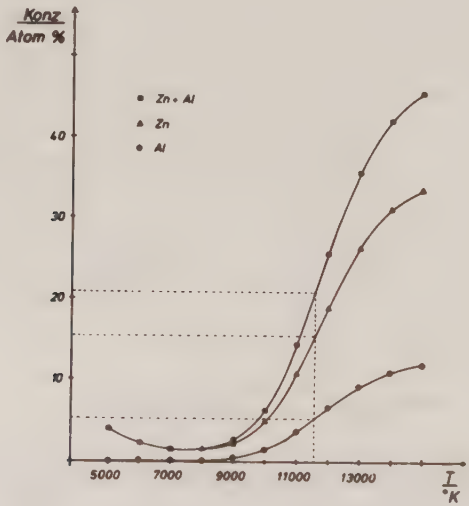


Abb. 31: Konzentration von Zink und Aluminium in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur

Bei einer Plasmatemperatur T = 11600°K und einer Elektronendichte $n_e = 5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} ergeben sich aus Abb. 31 folgende Konzentrationen:

	$c_{berechnet}$	$c_{angegeben}$
Zn	15,5 ± 1,4%	15,2%
Al	5,4 ± 0,8%	5,7%

Bei der Analyse eines zweiten Sondermessings, das mehr Aluminium enthält, ergeben sich als Mittelwerte aus 4 Spektren folgende Konzentrationen:

	$c_{berechnet}$	$c_{angegeben}$
Zn	17,8 ± 2,9%	17,2%
Al	11,3 ± 0,5%	11,9%

Diese Konzentrationen ergeben sich bei einer Plasmatemperatur T = 12680°K und einer Elektronendichte $n_e = 5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}. Für beide Proben stimmen die berechneten Konzentrationen gut mit den angegebenen überein.

7.4.4 Untersuchung von Neusilber

Neusilber ist eine Legierung, die ausser Kupfer und Zink eine Beimengung von Nickel enthält. Die untersuchte Neusilberprobe enthielt 62% Kupfer, 20% Zink und 18% Nickel. Sie wurde unter ähnlichen Bedingungen wie die Sondermessinge verdampft.
Die Abb. 32 zeigt das Massenspektrum von Neusilber. Es treten die Nickelisotope bei den Massen 58, 60 und 62, die Kupferisotope bei den Massen 63 und 65 und die Zinkisotope bei den Massen 64, 66, 67 und 68 auf.

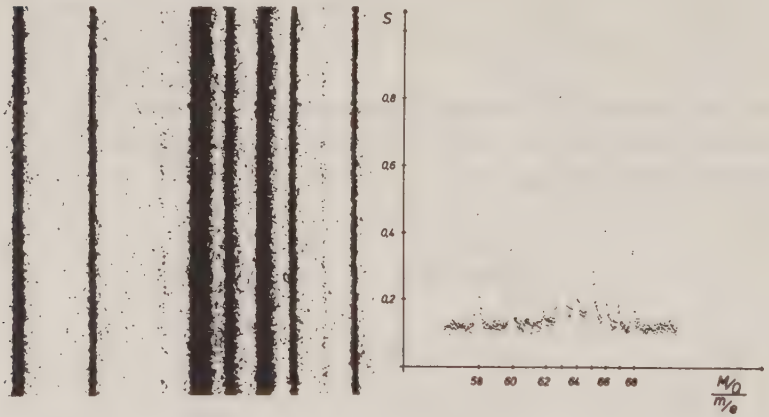


Abb. 32: Massenspektrum von Neusilber und dessen Photometerkurve. Verdampfungsbedingung: 5 µs, 1:30, 11 µA, 15 s

Die Proportionalitätskonstante k wird wieder aus dem Kupferisotop mit der Masse 65 berechnet. Es werden 5 Massenspektren ausgewertet. Die Mittelwerte aus diesen Spektren sind im Diagramm in Abb. 33 enthalten.

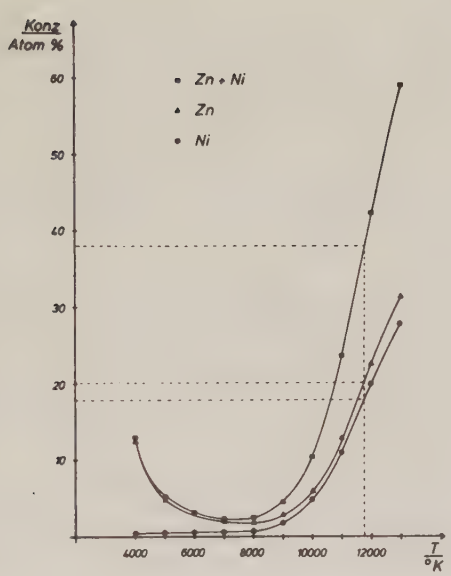


Abb. 33: Konzentration von Zink und Nickel in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur

Die Summe aller Konzentrationen ist bei einer Plasmatemperatur $T = 11770^{\circ}K$ und einer Elektronendichte $n_e = 5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} gleich 100%. Für die Zink - und Nickelkonzentration ergeben sich in guter Übereinstimmung mit den Sollwerten folgende Werte:

	$c_{berechnet}$	$c_{angegeben}$
Zn	$20,3 \pm 2,4\%$	20,0%
Ni	$17,8 \pm 2,3\%$	18,0%

8. Zusammenfassung

Es wird ein massenspektrometrisches Verfahren zur quantitativen Mikroanalyse von Festkörpern beschrieben. Dabei werden die Ionen durch Verdampfen der Probe mit gepulsten Elektronenstrahlen grosser Leistungsdichte ausgelöst, durch eine elektrostatische Linse abgesaugt und beschleunigt, in einem Massenspektrometer getrennt und entweder direkt oder über einen Bildverstärker photographisch registriert.

Mit der elektronenoptischen Anordnung sind in der zu untersuchenden Probe Leistungsdichten von 10^8 Watt/cm^2 erreichbar, die ausreichen, um alle Festkörper zu verdampfen. Die bei der Elektronenstrahlverdampfung entstehenden Krater werden durch Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop dargestellt.

Die Untersuchung des zeitlichen Verlaufs des Ionenstroms ergibt, dass die Ionen ebenso gepulst sind wie der Elektronenstrahl. Bei Ionenstrommessungen über einen Zeitraum von mehreren Sekunden zeigen sich starke Schwankungen und nach einer gewissen Zeit, die von der Grösse des verdampfenden Elektronenstroms abhängt, sinkt der Ionenstrom trotz anhaltendem Beschuss der Probe auf den Wert Null.

Das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers ist massenabhängig. Für die Chromisotope mit den Massen 52 und 53 wird ein Massenauflösungsvermögen A = 500 gemessen.

Die Nachweisgrenze hängt von der Art der Ionenregistrierung ab. Die Elektronenvervielfacher - Kanalplatten besitzen eine gegenüber den Ilford Q2 Platten um etwa eine Grössenordnung bessere Nachweisempfindlichkeit. Für die mit diesem Verfahren gut nachzuweisenden Alkalimetalle ergeben sich damit relative Nachweisgrenzen von 1 ppm und besser.

Je nach Polarität der Spannungen an Objekt und Zylinderlinse können positive oder negative Ionen registriert werden, was an mehreren Beispielen gezeigt wird.
Die Voraussetzung für eine quantitative Materialanalyse ist, dass die Probe durch den Elektronenstrahl entsprechend ihren Konzentrationsverhältnissen verdampft wird. Durch Reduzierung der Pulslänge und Erhöhung der Leistungsdichte konnten auch Messinglegierungen, bei denen bisher eine quantitative Analyse unmöglich war, quantitativ verdampft und analysiert werden.
Zur Umrechnung der Intensitäten der einzelnen Elemente in Konzentrationen wird vom Modell eines Plasmas im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (LTE - Modell) ausgegangen und der Ionisierungsgrad aus der Saha - Eggert - Gleichung berechnet.
Das Modell wird auf die Massenspektren von Stahl - und Messingproben angewandt. Die hierbei berechneten Konzentrationen stimmen in allen Fällen gut mit den Angaben der Probenhersteller überein.

Herrn Prof. Dr. G. Möllenstedt danke ich für Anregung und stetige Unterstützung, Herrn Prof. Dr. K. H. Gaukler für förderliche Diskussionen und wertvolle Hinweise.
Dem Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen danke ich für die Bereitstellung von Rechenzeit.

9. Literatur

(1) P. Mark, J. D. Levine, Modern Methods of Surface Analysis North - Holland Publishing Company, Amsterdam 1971

(2) R. Castaing, Thesis, Univ. Paris(1951), Publ. O.N.E.R.A. Nr. 55

(3) C. A. Anderson, Microprobe Analysis, Wiley 1973

(4) A. J. Dempster, Proc. Am. Phil. Soc. 75 (1935) 755

(5) A. J. Ahearn, Trace Analysiy by Mass Spectrometry Academic Press, New York and London 1972

(6) G. Slodzian, Surf. Science 48 (1975) 161

(7) C. A. Anderson, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 2 (1969) 61

(8) C. A. Anderson, J. R. Hinthorne, Anal. Chem. 45 (1973) 1421

(9) F. Hillenkamp, E. Unsöld, R. Kaufmann, R. Nitsche Appl. Phys. 8 (1975) 341

(10) M. Stärk, G. Möllenstedt, Optik 34 (1971) 70

(11) W. Leiser, Dissertation Tübingen 1975

(12) A. Sakaki, G. Möllenstedt, Optik 13 (1956) 193

(13) P. Holl, Optik 30 (1969) 116

(14) M. v. Ardenne, Naturwiss. 26 (1938) 562

(15) E. Bas, G. Cremosnik, H. Lerch, Schweizer Archiv f. angew. Wiss. u. Technik 3 (1962) 112

(16) A. B. El-Kareh, Proc. of El. and Laser Beam Symp. 1965

(17) R. F. M. Thornley, Rec. of 11th Symp. of Electron, Ion and Laser Beam Techn. 1971, 577ff

(18) H. J. Dudek, Z. f. angew. Physik 31 (1971) 243

(19) H. J. Dudek, Z. f. angew. Physik 31 (1971) 331

(20) E. F. Krimml, Z. f. angew. Physik 31 (1971) 51

(21) B. W. Schumacher, Optik 39 (1974) 558

(22) R. Shimizu, Y. Kataoka, T. Ikuta, T. Koshikawa, H. Hashimoto, J. Phys. D: Appl. Phys. 9 (1976) 101

(23) W. Schebesta, J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975) 1218

(24) P.G.Klemens, J. Appl. Phys. 47 (1976) 2165

(25) T.Miyazaki, J. Appl. Phys. 48 (1977) 3035

(26) H.Schwarz, J. Appl. Phys. 35 (1964) 2020

(27) A.B.El-Kareh, K.G.Moravan, M.A.Smither, J. Appl. Phys. 48 (1977) 2356

(28) R.Speidel, Optik 23 (1966) 125

(29) P.Pilod, F.Sonier, J. Microscopie 7 (1968) 313

(30) K.H.Müller, Optik 33 (1971) 296

(31) C.E.Giffin, H.G.Boettger, D.D.Norris, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 15 (1974) 437

(32) L.Radermacher, H.E.Beske, H.Holzbrecher, D.Maeckelburg, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 20 (1976) 333

(33) N.G.Adams, D.Smith, J. Phys. E 7 (1974) 759

(34) G.Wohland, Diplomarbeit Tübingen 1977

(35) B.Kazan, Image Pickup and Display, Academic Press New York 1974

(36) R.Shimizu, T.Ishitani, Y.Ueshima, Jap. J. of Appl. Phys. 13 (1974) 249

(37) F.G.Rüdenauer, W.Steiger, H.W.Werner, Surf. Science 54 (1976) 553

(38) L.de Galan, R.Smith, J.D.Winefordner, Spectrochimica Acta 23b (1968) 521

(39) E.B.Owens, N.A.Giardiano, Anal. Chem. 35 (1963) 1172

(40) E.O.Degenkolb, J.E.Griffiths, J. Opt. Soc. Am. 67 (1977) 1235

Lebenslauf

07.05.1947	geboren in Ellwangen
1954	Eintritt in die Volksschule Unterschneidheim
1958	Übergang in das Deutschordensgymnasium Bad Mergentheim
1963	Wechsel in das Peutingergymnasium Ellwangen
06.10.1966	Reifeprüfung am Peutingergymnasium Ellwangen
1967 - 1968	Dienst bei der Bundeswehr
1969	Beginn des Physikstudiums an der Universität Tübingen
05.03.1975	Diplom - Hauptprüfung an der Universität Tübingen Diplomarbeit: Bildkontraste im Sekundär - Ionen - Mikroanalysator (SIMA) unter Anleitung von Prof. Dr. K.H. Gaukler am Institut für Angewandte Physik
April 1975 bis Juni 1979	Arbeit an der vorliegenden Dissertation im Institut für Angewandte Physik unter Leitung von Prof. Dr. K.H. Gaukler

Ich bin seit 1973 verheiratet und habe zwei Kinder

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Auwärter, Baumann, Braunbek, Gaukler, Haselmann, Höhn, Kasper, Kraus, Krüger, Lenz, Mack, Mitter, Möllenstedt, Mühleisen, Pfister, Radbruch, Riecke, Rüdorff, Schief, Seiler, Sohr, Sommer, Speidel, Stumpf, Wolf, Zeller.

Druck: D. Gräbner, 8602 Altendorf - Tel. 09545/8791